Über die thermoelektrische Kraft von Metallegierungen

sowie einige Beobachtungen über das „Altern“ dieser Legierungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde bei der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Heinrich Jantsch

aus **Halle a. S.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1914.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Le Blanc und **Des Coudres.**

Leipzig, den 2. Dezember 1913.

Der Procancellar.

Kirchner.

Meinem Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547019_0056

Die thermoelektrische Kraft der Metalle ist im Jahre 1821 von Th. Seebeck entdeckt worden. Der Einfluß, den fremde Beimischungen auf diese hatten, wurde sehr bald erkannt. Die Größe dieses Einflusses und das angebliche Vorhandensein einer bestimmten Gesetzmäßigkeit zeigte dann zuerst Becquerel 1866 in anschaulicher Weise durch jene beiden in viele physikalische Lehrbücher aufgenommenen Kurven, die die Thermokraft der Metallegierungen von Antimon-Zink und Antimon-Cadmium angeben. Seit jener Zeit sind derartige Untersuchungen, von der allerneuesten Literatur abgesehen, nur vereinzelt erschienen, wenig planvoll, und meist nur ein zufälliges Greifen und Probieren darstellend, mit dem Endzwecke, Metallegierungen mit möglichst großer Thermokraft zu finden und in ihnen gleichzeitig jene physikalischen Eigenschaften zu vereinigen, wie sie zur praktischen Verwertung in einer Thermosäule vorhanden sein müssen. Man hat sich zur Zusammenstellung dieser Resultate nicht der graphischen Kurve bedient, und es fehlte auch, wie wir sehen werden, zur genaueren Untersuchung der Legierungen die Kenntnis der Verhältnisse, die sich bei dem Zusammenschmelzen zweier Metalle ergeben. Die Tatsachen sind erst weit später durch die Arbeiten Tammanns und seiner Schüler in den Schmelzpunktskurven der Metallegierungen niedergelegt worden. Auf dieser Grundlage erscheint die Untersuchung der thermoelektrischen Kräfte der Legierungen insofern aussichtsvoll, als sie uns einen tiefen Einblick in die Konstitution der Metallegierungen zu geben geeignet sein dürfte.

Erst in der letzen Zeit, während unsere Arbeit fast vollendet war, erschienen einige Arbeiten, welche dasselbe Ziel verfolgten. Es sind zu nennen:

W. Haken, Ann. d. Phys. **7**, S. 291, 1910.
E. Rudolfi, Z. anorg. Chemie **67**, S. 65, 1910.
(Siehe auch R. Schenk, Ann. d. Phys. **7**, S. 263, 1910.)

Die Resultate dieser getrennten Untersuchungen stimmen im wesentlichen überein, immerhin gelang es uns, die Kurven an einigen Punkten, insbesondere dort, wo nur geringe Mengen des einen Metalls im anderen gegenwärtig sind, stark zu modifizieren. Ob eine genaue Übereinstimmung überhaupt möglich ist, erscheint nach den ebenfalls durch diese Arbeit gewonnenen Erfahrungen (siehe die Beobachtungen über das Altern der Legierungen) zweifelhaft, denn es kommt sehr wesentlich auf die Zeit an, welche verflossen ist seit dem Tage der Herstellung der Legierung. Die thermoelektrische Kraft ändert sich durch längeres Lagern der Legierung oft ganz bedeutend. Man hätte also nötig, bei diesen Legierungen auch von der Zeit oder dem „Alter" der Legierung zu reden.

Es erschließt sich hier ein neues weites Arbeitsfeld, indem zu jedem Zustandsdiagramm (d. i. die Kurve, welche uns ein Bild der möglichen Gemische und Verbindungen gibt, zu welchen sich die beiden Metalle kombinieren können) eine Kurve der thermoelektrischen Kraft der betreffenden Metallkombination auszuarbeiten ist. Es ergeben sich einige allgemeine Gesichtspunkte, die wir nicht unterlassen wollen, anzuführen, obwohl sie zum Teil durch W. Haken ihren Ausdruck gefunden haben. Dabei stützen wir uns nur auf die in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen.

Die Thermokurve einer Metallkombination, etwa zwischen 0—100° gemessen, ergibt einen bedeutend vertieften Einblick in die Zustände der Kombination, sie stellt eine wesentliche Ergänzung des Zustandsdiagramms dar. Sie gestattet oft feinste Zustandsänderungen, insbesondere auch Löslichkeitserscheinungen aufzufinden und zu betrachten. Sie zeigt z. B. bei der gegenseitigen Löslichkeit der Metalle den Grad und die Grenze dieser Löslichkeit und läßt den Punkt der Sättigung erkennen. Sie kennzeichnet Verbindungen meist sehr scharf und gibt auch ein Bild von dem Grade der

Dissoziation. Es ist fraglich, ob sie die Modifikationen der Stoffe stets mit der gewünschten Klarheit erkennen läßt. Dahingehende Versuche bei Zink und Zinn waren negativ, dagegen nach Haken positiv bei Tellur. Die Messung der thermoelektrischen Kraft erlaubt fernerhin, innere Wandlungen der festen Phase, wie sie auch bei gewöhnlicher Temperatur vorsichgehen, vortrefflich zu verfolgen.

In Gemeinschaft mit der Schmelzpunktskurve, der Härtekurve und der Kurve der elektrischen Leitfähigkeit, sind wir in der Lage, über ein System weitgehend Klarheit zu gewinnen. Dabei ist hervorzuheben, daß diese Kurven in ihren Aussagen sich gegenseitig ergänzen.

Die Aussage, daß ein Maximum der Thermoelektrizität bei einer äquivalenten Mischung der Metalle zu finden sei, ist von Becquerel durch einige Beispiele illustriert worden. Wir können diese Erscheinung auf Grund weiterer Einsicht dahin erklären, daß jeder Verbindung von Metallen untereinander eine besondere thermoelektrische Kraft zukommt. Ein ausgezeichneter Punkt ergibt sich aber nicht in allen Fällen, in denen eine Mischung nach äquivalenten Verhältnissen vorliegt, sondern nur dann, wenn die Bildung einer chemischen Verbindung erfolgt. Die von Becquerel untersuchten beiden Paare von Elementen: Cadmium-Antimon und Zink-Antimon zeigen allerdings bei den äquivalenten Gewichten ihren Höchstwert der Thermokraft zwischen 0 und 100°, was eben in diesem Falle die chemischen Verbindungen CdSb und ZnSb andeutet. Bemerkt sei, daß sich Becquerels Kurven aus dem Jahre 1866, die auch in den neuesten Schriften in der alten Weise dargestellt werden, als verbesserungsbedürftig erwiesen haben.

Wir verweisen auf das vierte Metallpaar Sb-Zn und erwähnen nur, daß wir bei diesem für das Höhenmaximum einen vierfach so hohen Wert wie Becquerel erreichen konnten nur durch Betrachtung des Zustandsdiagramms, das uns die Eigenschaften der Verbindung ZnSb angibt, welche diesen Punkt charakterisiert. Wir erwähnen dies, um die unbedingte

Notwendigkeit der Schmelzpunktskurven als Grundlagen für die thermoelektrischen Untersuchungen klarzulegen.

Es lag bei dem Beginn dieser Untersuchungen nahe, Becquerels Anordnung zur Messung, wie sie durch Abbildung in den Ann. d. phys. et chem. 1866 bekanntgegeben wurde, anzunehmen. Aber schon die ersten Versuche mit dieser Anordnung zeigten große Ungenauigkeiten. Wir gaben nach einer Reihe von Versuchen unserem Stäbchen eine besondere U-förmige Form, die bequem eine innige Berührung der Lötstellen mit kochendem Wasser einerseits und schmelzendem Eise andererseits ermöglichte. Daß auch hierbei noch gewisse Vorsichtsmaßregeln nötig waren, wird später gezeigt werden.

Wir wollen an der Hand des ersten Beispieles der Legierungen von Cadmium und Blei die Untersuchungsmethode nebst allen praktischen Einzelheiten darlegen. Änderungen, die bei einzelnen Metallpaaren angebracht wurden, waren hauptsächlich durch die höheren Schmelzpunkte der Komponenten veranlaßt und werden später ausdrücklich erwähnt werden. Als Ausgangsstoffe dienten die reinsten von C. A. F. Kahlbaum zu beziehenden Metalle in Barren oder Stabform von 6 mm Durchmesser, wenn vorhanden stets Qualitäten „Kahlbaum". Die Metalle wurden auf der Wage in dem gewünschten Verhältnisse (bis 0,1 % genau) abgewogen, alsdann in einem elektrischen Ofen von Heräus, oder einem Nickelwiderstandsofen in einem unglasierten Porzellantiegel, der kurz vorher frisch ausgeglüht wurde, geschmolzen. Um die Verluste durch Oxydation (Abbrand) möglichst einzuschränken, geschah das Schmelzen im Stickstoffstrom. Der Stickstoff wurde der Bombe entnommen, alsdann durch glühendes Kupfer (Netzform) vom Sauerstoff befreit, und — nach dem Trocknen durch konzentrierte Schwefelsäure — in den elektrischen Ofen durch ein Porzellanrohr eingeführt, das dicht schließend durch den Deckel des Ofens hindurchragte. Man erhielt auf diese Weise bei Vermeidung unnötigen Überhitzens eine geschmolzene Metallmasse, die nur von einer matten Oxydhaut bedeckt war. Um die oben erwähnten

U-förmigen Stäbchen zu erhalten, benutzte man bei Legierungen, die nicht höher als 350° schmolzen, Röhren aus gewöhnlichem, leicht schmelzbarem Glase von ca. 5—6 mm äußerem und 3—4 mm innerem Durchmesser von 25 cm Länge, während für alle anderen Legierungen, wie die von Zink, Antimon, Kupfer usw. Jenenser Glasröhren von denselben Dimensionen, von Schott & Gen. bis 800° verwandt wurden. Das kleine Trichterchen, das zum bequemen Einguß der Metalle diente, bläst man vor dem Gebläse an. Der innere Durchmesser der Röhrchen ist ausdrücklich nicht größer als angegeben, gewählt worden, da stärkere Metallstäbchen infolge der guten Wärmeleitfähigkeit an ihren Enden alsdann nicht mit Sicherheit die Temperatur von 0° resp. 100° erreichen können. Die Gefahr eines Fehlers wächst hier in demselben Maße wie das Volumen der Stäbchen mit der Vergrößerung des Radius zunimmt, also im Quadrate desselben (s. später Prüfungsmessung).

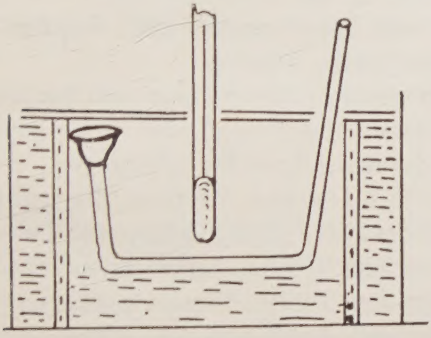

Fig. 1.

Die Gußformen, die sich prächtig bewährten, gelangten vor dem Gusse in einen Vorwärmeofen obenstehender Art (s. Fig. 1). Um ein Stück Eisenblech von annähernd rechteckiger Form und 15 cm größerer Kantenlänge bei 10 cm Höhe legt man Asbestpappe und wickelt auf diese den Heizdraht auf; dieser kann aus Konstantandraht bestehen (zu beziehen von Schniewindt, Neuenrade, Westfalen) oder für höhere Temperatur aus Nickeldraht von 1 mm Durchmesser. Es folgen nochmals möglichst dicht einige Lagen von Asbestpapier, jedoch ohne Benutzung des sonst zum Verkleben geeigneten Wasserglases, da der innige Kontakt mit diesem den Nickeldraht bald bröcklig und spröde macht. Diese

ganze Vorrichtung wird zum Schutze gegen Wärmeverlust in einen größeren Kasten aus Eisenblech bezw. Aluminiumblech eingestellt und der verbleibende Zwischenraum mit Magnesia ausgefüllt. Der Boden wird durch Aufkleben von Asbestpapier verklebt und durch eine 3 cm hohe Schicht gebrannter Magnesia geebnet. Als Deckel benutzt man zwei passend geschnittene Asbestpappscheiben, durch welche gleichzeitig das Thermometer ragt. Das Ganze wird auf einem Chamottestein befestigt. Für eine Temperatur von 350° dient ein gewöhnliches Glasthermometer, bis 600° ein Quecksilberthermometer mit Stickstoffüllung aus Jenenser Glas.

Der Gußofen wurde mit Ampèremeter und Regulierwiderstand an die 110-Volt-Leitung angelegt.

Beim Gießen hob man einfach Thermometer und Deckel hoch und ließ das Metall zum Trichter einfließen. Für gute Mischung der Metalle wurde ausreichend Sorge getragen. Es kam des öfteren und zwar bei gewissen Metallen, die leicht abreißen, z. B. Sb, vor, daß der Guß mißlang, indem sich Luftbläschen einschoben und so das Stäbchen keinen Zusammenhang erhielt. Man konnte den Fehler oftmals verbessern, indem man durch Klopfen und Aufstoßen die Luftbläschen in dem geschmolzenen Metall zum Aufsteigen trieb resp. in dem Gußofen in den Glasformen nochmals schmolz. Nach geeigneter Kühlung wurde das erkaltete Stäbchen mit dem Glasmesser zurecht geschnitten und gelangte nach dem Anlöten[1] des Silberdrahtes in die Vorrichtung, in der die Lötstellen verschiedener Temperatur ausgesetzt wurden.

[1] Das Anlöten geschieht natürlich stets ohne Vermittlung eines dritten Metalles. Die Frage, wie man am besten den Silberdraht mit dem zu unterscheidenden Mittel in innige Berührung bringt, ist bisher noch nicht genügend erörtert worden. Das bisher wohl ausnahmslos geübte direkte Anschmelzen hat den Nachteil, daß die Unterschiede bei langsamer und schneller Abkühlung der Legierung wieder verwischt werden können. Zweckmäßiger erscheint es, den Silberdraht schon während des Erstarrens in die zu untersuchende Legierung zu stecken, was freilich in manchen Fällen auch Schwierigkeiten bieten dürfte. Vielleicht kann man vermittelst Silberklemmen eine genügend innige Verbindung her-

Es ist im allgemeinen gänzlich überflüssig, die Glasröhrchen von den Stäbchen abzuschlagen und sogar schädlich Das Glas isoliert das Stäbchen. Gewisse Metallegierungen, z. B. die von Zink und Antimon, wären ohne Zusammenhang der Gußformen nicht zu untersuchen; andererseits ist darauf zu achten, daß die Enden der Stäbchen von Glas frei bleiben, um eine möglichst intensive direkte Berührung des Eises und des kochenden Wassers an den Lötstellen und weiter aufwärts zu ermöglichen.

Die Messungen wurden gegen Silber ausgeführt, d. h. beide Enden des Stäbchens mit chemisch reinem Silberdraht von 0,5 mm verschmolzen. Obwohl nach den Untersuchungen von Noll ein kleiner Unterschied in der thermoelektrischen Kraft des Silbers vorhanden ist, je nachdem dieses als weich oder hart zu bezeichnen ist, so war doch die Beschaffenheit des Silberdrahtes (hart) so gleichmäßig und andererseits die Leichtigkeit und Sicherheit des Lötens bei Silber als einem sich nicht oxydierenden Metall so groß, daß es dem Kupfer vorzuziehen ist.

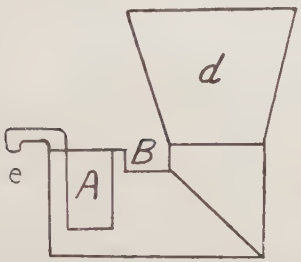

Fig. 2.

Bei den Messungen tauchte das eine Ende des Stäbchens in schmelzendes Eis, welches sich in dem obenstehend gezeichneten Gefäß *A* aus Kupfer befand (Fig. 2). *A* war umgeben von dem Kupfergefäße *B*, das gleichfalls mit Eis gefüllt war. Das Schmelzwasser floß bei *e* ab, während das Eis von *d* aus nachdrückte. Das Ganze war in Filz gewickelt. So war *A* nach Möglichkeit gegen die Wärme geschützt, die insbesondere von dem dicht daneben befindlichen Gefäß zur Wasserheizung ausstrahlte. Dieses hätte man wiederum elektrisch heizen können; um aber keine Beeinflussung der thermoelektrischen Kraft zu erhalten, wurde eine andere Ein-

zustellen. In dieser Hinsicht sind neue Versuche wünschenswert, die auch im hiesigen Institut unternommen werden sollen.

richtung vorgezogen: Ein Glas, gefüllt mit destilliertem Wasser, stand in einem Metallbehälter mit konzentrierter Chlorcalciumlauge, der durch eine kleine Bunsenflamme erwärmt wurde (Fig. 3).

Die beiden Enden des Stäbchens tauchten einerseits in das Gefäß *A*, andererseits in das mit destilliertem Wasser gefüllte Becherglas.

Während das Eis schmolz und das Wasser kochte, wurden die Messungen ausgeführt. Die Änderung der Siedetemperatur mit dem wechselnden Atmosphärendruck wurde vernachlässigt.

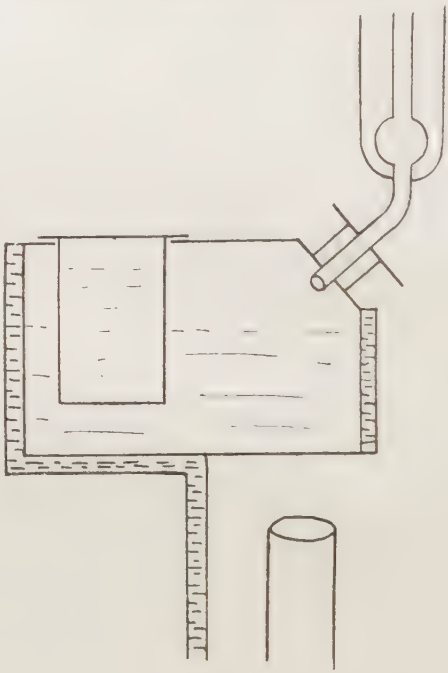

Fig. 3.

Das Löten geschah in der Bunsenflamme. Es geht im allgemeinen leicht vor sich, am schwersten bei den die Wärme gut leitenden Metallen, bei Zink und Kupfer.

Gemessen wurde in folgender Weise: Die Silberdrähte endeten an den Klemmen eines Rheostaten, der 1000 Ohm zu stöpseln gestattete. Durch den Widerstand von 0,1 Ohm bezw. 1 Ohm getrennt, zweigten die Drähte ab, die zu einem d'Arsonvalgalvanometer mit 10 Ohm Widerstand führten.

Die ganze Schaltung ist aus dem nebenstehend aufgezeichneten Schema ersichtlich (Fig. 4).

Der das Galvanometer durchfließende Strom i_1 berechnet sich bei obiger Anordnung, wenn die Zuleitungsdrähte durch 1 Ohm getrennt sind:

$$i_1 = \frac{1}{11} i,$$

wenn wir mit i die durch das Thermoelement gehende Gesamtstromstärke bezeichnen:

$$i = 11\, i_1.$$

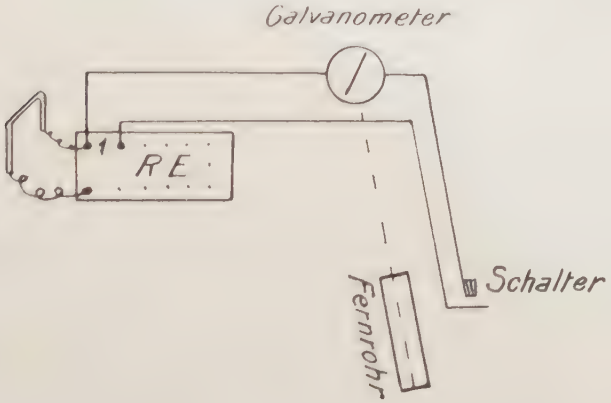

Fig. 4.

Nennen wir nun den gesamten Rheostatenwiderstand w_1,
den inneren Widerstand des Thermoelementes w_2,
den Ausschlag des Galvanometers in Millimeter a,
den Aichungsfaktor k
und E. die thermoelektrische Kraft des Thermoelementes, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} E &= iW \\ &= 11\, i_1\, (w_1 + w_2) \\ &= 11\, a \cdot k\, (w_1 + w_2). \end{aligned}$$

Die Eichung des Galvanometers bestand darin, daß man durch Anlegen einer bestimmten E. M. K. bei bekanntem Widerstand die Stromstärke berechnete, die das Galvanometer pro Millimeter Ausschlag nötig hatte. Als Elektrizitätsquelle von bekannter E. M. K. diente ein Akkumulator, dessen Spannung mit Hilfe eines von der Reichsanstalt geprüften Westonelementes genau bestimmt wurde. Die Größe w_2 — der innere Widerstand des Thermoelementes — war zu-

nächst unbekannt. Es war aber wahrscheinlich, daß sich die Größe innerhalb kleiner Werte bewegen würde. Der Widerstand der Stäbchen wurde angenähert für jede Legierung bestimmt und ist in der zweiten Spalte neben dem Werte der E. M. K. angegeben. Ein Vergleich zwischen den Widerständen der einzelnen Legierungen ist also nur roh quantitativ möglich. In den Fällen, in denen der innere Widerstand w_2 einen größeren Wert erreichte, der nicht vernachlässigt werden durfte, ist derselbe in Rechnung gezogen worden. Es ist dies meist bei den Legierungen mit gewaltig gesteigerter thermoelektrischer Kraft der Fall.

Bei der Eichung ist bemerkt worden, daß beim Ersatz eines Akkumulators durch das zu untersuchende Thermoelement das Galvanometer gleichsinnigen Ausschlag zeigte, wenn an Stelle des positiven Akkumulatorpoles (des PbO_2-Poles) das heiße Ende von Wismut, Blei, Zinn usw. trat, während Antimon von 100° den entgegengesetzten Ausschlag gab. In diesem Sinne wurde die Bezeichnung durchgeführt und das heiße Ende der erstgenannten Metalle als positiv mit + und das heiße Ende des Antimons als negativ mit — bezeichnet.

Endlich ist eine Frage, die für die Genauigkeit der Messung von Bedeutung erscheint, experimentell beantwortet worden. Man kann in Zweifel darüber sein, ob die Metallenden, die bei der Messung in kochendem Wasser resp. in Eis stecken, infolge der guten Wärmeleitfähigkeit der Metalle auch wirklich die Temperatur von 100° resp. 0° besitzen.

Die eventuell entstehenden Fehler müssen am größten sein bei den die Wärme am besten leitenden Metallen, in unserem Falle bei Kupfer und Zink. Es wurde ein Zink- und Bleistäbchen von 3–4 mm Durchmesser gegossen mit besonders langen Enden. Ende A wurde 30 mm tief in das Eis eingetaucht und darin unverändert gelassen. Ende B befand sich in kochendem Wasser und wurde darin verschieden tief eingetaucht von 2 mm bis über 30 mm. Es fragte sich, von welcher Tiefe des Eintauchens an die thermoelektrische Kraft unveränderlich blieb, was als ein Zeichen dafür angesehen

werden konnte, daß die eine Lötstelle die Temperatur von 100° angenommen hatte.

Das Ergebnis für Zink war folgendes (die thermoelektrischen Kräfte sind durch die Galvanometerausschläge in Millimeter ausgedrückt):

Zn heißes Ende	2	mm	eingetaucht	= 129	mm Ausschlag
	5	„	„	= 132	„ „
	10	„	„	= 136	„ „
	20	„	„	= 138	„ „
	25	„	„	= 138	„ „
	30	„	„	= 139	„ „

Die Änderung des Widerstandes des Stäbchens infolge des tieferen Eintauchens war äußerst gering. Diese Änderung konnte die Differenz nicht verursachen. Der Unterschied des Widerstandes unseres Zinkstäbchens einmal ganz bei 100°, alsdann bei 0° gehalten, betrug 0,04 Ohm.

Bei Blei wurde analog verfahren. Die Konstanz der Werte wurde viel schneller erreicht. Tieferes Eintauchen blieb ohne Einfluß. Es wurde gefunden:

Pb heißes Ende	2	mm	eingetaucht	= 90	mm Ausschlag.
	10	„	„	= 94	„ „
	30	„	„	= 94	„ „

Es zeigt sich also, daß man nicht versäumen darf, die Stäbchen möglichst tief einzutauchen, daß aber Fehler von Bedeutung erst bei Metallen von sehr guter Leitfähigkeit zu erwarten sind, und daß genügend tiefes Eintauchen sie auch in diesem Falle sicher beseitigt. Aus diesem Grunde wurden auch die dünnen Stäbchen beibehalten, da natürlicherweise Stäbchen von größerem Durchmesser viel weniger genau an ihren Enden auf die gewünschte Temperatur gebracht werden können.

Bei Betrachtung all der Einflüsse, die eine Änderung der Thermoelektrizität der Legierungen zur Folge haben können, ist neben der Reinheit der Ausgangsstoffe, neben etwaigen Modifikationen derselben usw. auch der Struktur Beachtung geschenkt

worden. Es sind deshalb die Abkühlungsgeschwindigkeiten für sämtliche Legierungen und reinen Metalle sehr verschieden gewählt, und im allgemeinen unterschieden worden zwischen schnell und langsam abgekühlter Legierung. Die schnelle Abkühlung wurde entweder durch Eintauchen in kaltes Wasser bezw. Öl bewirkt oder bei spröder Legierung, wo ein Bersten der gläsernen Gußformen nicht erwünscht war, durch schnellste Luftkühlung mittelst Blasebalg. Die Temperatur der langsam abgekühlten Stoffe näherte sich je nach dem Intervalle innerhalb 1—2 Stunden, wenn nicht längere Zeiten angegeben, der gewöhnlichen Zimmertemperatur. Bei den niedrig schmelzenden Legierungen von Blei, Cadmium und Zink gelangten die Stäbchen nach dem Gusse in geeignete Flüssigkeiten, die langsam regelmäßigste Abkühlung gewährleisteten, in geschmolzenes Paraffin oder für Temperaturen bis 300° in Leinöl. Im elektrischen Ofen, der für die Vorwärmung der Gußformen diente, wurde gleichfalls durch Veränderung des Widerstandes allmähliche Abkühlung bewirkt. Dies ist bei allen Legierungen mit einem Schmelzpunkt über 300° ausgeführt worden.

Zunächst wurden drei Metallpaare untersucht, die auf Grund des Schmelzdiagramms keine Verbindung oder feste Lösung usw. erkennen lassen, sondern nur einen eutektischen Punkt zeigen. Es sind dies Pb-Cd, Pb-Bi, Sn-Bi. Sodann ein solches, das nach dem Schmelzdiagramm augenscheinlich eine feste Lösung besaß: Bi-Sb; weiterhin drei Metallpaare, welche eine oder mehrere Verbindungen auf ihrem Zustandsdiagramm erkennen ließen: Zn-Sb, Sn-Cu, Sn-Sb.

Nachstehende Werte erhielten wir bei der Messung der reinen Metalle gegen Silber:

Bi = 7000—6000 $\mu\mu$ Volt, das heiße Ende ist +
Sn = 320 $\mu\mu$ Volt, „ „ „ „ +
Pb = 315 $\mu\mu$ Volt, „ „ „ „ +
Cd = 216 $\mu\mu$ Volt, „ „ „ „ +
Zn = 5—70 $\mu\mu$ Volt, „ „ „ „ +
Cu = nahe Null
Sb = 4700—4500 $\mu\mu$ Volt, das heiße Ende ist —.

Wismut und Antimon zeigten stark veränderliche Werte bei schneller und langsamer Kühlung[1]. Möglicherweise steckt in all diesen Messungen an reinen Metallen eine bis jetzt nicht genügend beachtete Fehlerquelle. Wir haben bereits im Anfang die Schmelzpunktskurve, Härtekurve, Kurve der thermoelektrischen Kraft und der elektrischen Leitfähigkeit, die über den Zustand einer Legierung etwas aussagen, erwähnt. Betrachten wir diese vier Kurven an einem System, z. B. Zinn-Kupfer, so sehen wir, daß fast alle ausgezeichneten Punkte sich in allen vier Kurven mit allerdings verschiedener Deutlichkeit anzeigen. Nun hat Benedix, Z. phys. Chem. 36, S. 529, z. B. am Eisen gezeigt, wie geringe Mengen eines fremden Stoffes, z. B. auch des Wasserstoffs, die Härte des Eisens sehr stark erhöhen: die Härtekurve steigt sehr steil an. Wir werden weiterhin die außerordentliche Empfindlichkeit unserer beiden Metalle Wismut und Antimon für fremde Stoffe (bei Wismut z. B. Zinn) sehen. Darnach erscheint es nicht ausgeschlossen, das auch Gase die thermoelektrische Kraft des Antimon und Wismut beträchtlich ändern können.

Nun hat aber Haken alle Schmelzungen im Wasserstoffstrom ausgeführt, Rudolfi und wir im Stickstoffstrom usw. Vielleicht erhält man eindeutige Werte erst beim Schmelzen der reinen Metalle im Vakuum.

Wir gehen jetzt zur Mitteilung der speziellen Resultate über.

Die Legierungen von Blei und Cadmium[2].

Die Legierungen wurden alle in der beschriebenen Weise hergestellt und in Glasröhrchen aus gewöhnlichem Glas gegossen. Die Arbeit ist wegen des niedrigen Schmelzpunktes und der Geschmeidigkeit der Metalle einfach. Die Ausführung der thermoelektrischen Messungen geschah in der gekenn-

[1] Nach den neuen Theorien von Smits bez. Tammann gebührt dieser Beobachtung besonderes Interesse (Le Blanc).

[2] Z. anorg. Ch. **53**, p. 151; Kapp: „Über vollständige Gefrierpunktskurven binärer Metallegierungen", Dissertation, Königsberg 1901.

zeichneten Art; es ergaben sich dabei folgende Werte in $\mu\mu$ = Milliontel Volt.

	schnell gekühlt		langsam gekühlt	
Pb	315 $\mu\mu$ Volt,	heiß +	315 $\mu\mu$ Volt,	heiß +
PbCd 10 %	203 $\mu\mu$ Volt,	„ +	208 $\mu\mu$ Volt[1],	„ +
PbCd 20 %	133 $\mu\mu$ Volt,	„ +	133 $\mu\mu$ Volt[2],	„ +
PbCd 30 %	85 $\mu\mu$ Volt,	„ +	82 $\mu\mu$ Volt,	„ +
PbCd 50 %	10 $\mu\mu$ Volt,	heiß —	9 $\mu\mu$ Volt,	„ +
PbCd 70 %	79 $\mu\mu$ Volt,	„ —	75 $\mu\mu$ Volt,	heiß —
PbCd 80 %	98 $\mu\mu$ Volt,	„ —	103 $\mu\mu$ Volt,	„ —
PbCd 90 %	147 $\mu\mu$ Volt,	„ —	153 $\mu\mu$ Volt,	„ —
Cd	217 $\mu\mu$ Volt,	„ —	217 $\mu\mu$ Volt,	„ —

Widerstände sämtlich unter 0,1 Ohm.

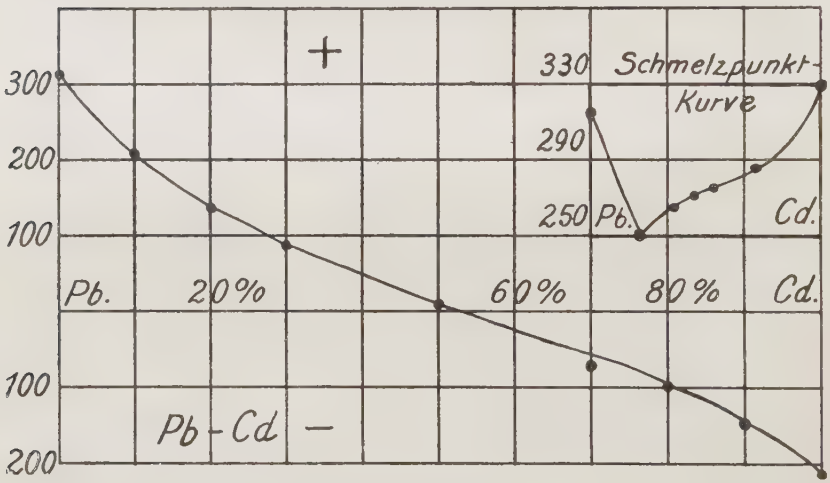

Diagramm 1.

Die graphische Darstellung dieser Resultate ist in Kurve A gegeben. Kurve B gibt das Zustandsdiagramm. Der Verlauf der Kurve ist im wesentlichen geradlinig, nur in der Nähe der reinen Metalle ist ein stärkeres Abklingen zu bemerken. Ferner zeigt sich keine große Verschiedenheit zwischen schneller und

[1] 2 Stunden lang auf je 300° und auf 170° gehalten.
[2] 2 Stunden nahe 250° gehalten.

langsamer Kühlung. Der eutektische Punkt, der bei ungefähr 20 % Cd-Gehalt liegt, macht sich auf der Kurve durch keine besondere Stellung bemerkbar. Es erweist sich in diesem Punkte als gleichgültig, ob man schnell oder langsam abkühlt, man erhält in beiden Fällen denselben Wert. Diese Tatsache werden wir auch späterhin wiederfinden. Die mehr oder weniger fein kristalline Struktur des Eutektikums spielt also für die thermoelektrische Kraft keine Rolle. Des weiteren erkennt man, daß die Legierung von 50 % Cadmium nahezu Stromlosigkeit anzeigt. Kühlt man diese Legierung schnell, so neigt sich die Thermokraft ein wenig auf die — Seite, kühlt man langsam, entschieden auf die + Seite.

Brachte man die Lötstellen dieser Legierung PbCd 50 % auf andere Temperaturen, wie 0° und 100°, so ergaben sich nachstehende Werte:

Ein Stäbchen CdPb 50 % zeigte:

1. Bei 0° und 100° = 12 $\mu\mu$ Volt, heiß +.
2. Bei 100° und 185° (sied. Anilin) = 85 $\mu\mu$ Volt, heiß —,
3. Bei 0° (Eis) und 185° = 54 $\mu\mu$ Volt, heiß — usw.

Ein anderes Stäbchen CdPb 50 % zeigte:

1. Bei 0° und 100° = 15 $\mu\mu$ Volt, heiß +.
2. Bei 0° und 185° = 109 $\mu\mu$ Volt, heiß —.
3. Bei 100° und 185° = 116 $\mu\mu$ Volt, heiß —.
4. Dann wieder 0° und 185° = 109 $\mu\mu$ Volt, heiß — usw.

Für die elektromotorische Kraft gestaltet sich die Temperaturdifferenz von 100° bis 185° von nicht wesentlich verschiedener Wirkung wie die von 0° bis 185°, eben weil diejenige von 0° bis 100° gering ist. Zwischen anderen Temperaturintervallen ergeben sich den absoluten Werten nach also andere Kurven, die aber der allgemeinen Beschaffenheit nach jedenfalls — sollte sich keine Modifikationsänderung oder dergleichen einstellen —, ebenso geartet, im vorliegenden Falle geradlinig und symmetrisch, verlaufen werden.

Im allgemeinen ist auch hier, wie bereits andere erkannt haben, nicht nur die Differenz der Temperatur, sondern auch

ihre Lage für die Größe der thermoelektrischen Kraft von Bedeutung. Es ist bei Thermosäulen bekannt, daß es nicht nur darauf ankommt, möglichst große, sondern auch die richtigen Temperaturintervalle zu schaffen.

Um einen Einblick in die physikalische Beschaffenheit der Legierungen zu erhalten, und womöglich den Einfluß dieser Beschaffenheit auf die Thermokraft zu erfahren, wurden häufig Schliffe der Legierungen mikroskopisch untersucht[1]. Dazu wurden dicke Stäbchen von 8 mm Durchmesser gegossen. Die eutektische Legierung mit 20,9 % Cd zeigte in diesen Stäbchen den Wert von 130 $\mu\mu$ Volt, heiß +.

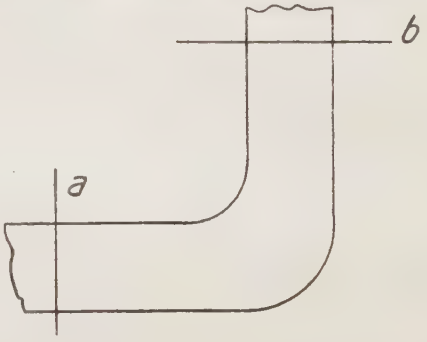

Fig. 5.

Die Legierung wurde mit Schmirgelpapier angeschliffen, mit Wiener Kalk und Paraffinöl poliert und mit verdünnter Salzsäure geätzt. Wir haben hier eine durchaus gleichmäßige, feinkörnige Masse vor uns, die bei 100 facher Vergrößerung nicht aufzulösen ist.

Sodann wurde von der 50 %igen Legierung ein 8 mm-Stäbchen gegossen und in Leinöl ganz langsam gekühlt. Die Thermokraft war 3 $\mu\mu$ Volt heiß —. Die Schliffe zeigten bei 100-facher Vergrößerung in heller, feinkristallinischer Grundmasse, die aus Cadmium bestand, dunkle Einlagerungen, und zwar waren diese dunklen Einlagerungen, die bleireich sind, in dem stehenden Schenkel *b* geringer als in dem unteren Verbindungsstück *a* (Fig. 5). Es war also das zuerst ausgeschiedene Cadmium dem spezifischen Gewichte folgend emporgestiegen, dem dichteren Eutektikum die weiter unten gelegenen Teile überlassend. Eines der 8 mm starken Stäbchen war so gekühlt

[1] Bei den mikroskopischen Untersuchungen wurden die bereits vorliegenden Beobachtungen stets berücksichtigt.

worden, daß es nach dem Gusse langsam auf 300° gebracht und dann sofort in Leinöl von 260° getaucht wurde. (Die 50%ige Legierung beginnt bei 270° zu erstarren (Cd-Ausscheidung), bei 250° erstarrt das Eutektikum). An den äußeren Glasflächen, die auf diese Weise rasch unter den Ausscheidungspunkt des Cadmiums abgekühlt wurden, kristallisierte ein weißlicher Ring, der nach dem Polieren mit bloßem Auge und unter dem Mikroskope als Cadmium, der hellen Masse entsprechend, erkannt wurde, innerhalb des Ringes lag der dunkelgefärbte Kern, der reichlich Eutektikum enthielt. Die Thermokraft war 13 $\mu\mu$ Volt heiß +. Diese Schliffe konnten leider damals aus Mangel an einem geeigneten Apparat nicht zur photographischen Darstellung gebracht werden.

Alle diese inneren Verschiedenheiten in der Anordnung der Teilchen sind deshalb künstlich geschaffen worden, um ihren Einfluß auf die thermoelektrische Kraft zu erfahren. Man erhielt aber immer nahezu dieselbe thermoelektrische Kraft. Weder eine ringförmige Anordnung noch eine gänzlich unregelmäßige, wie im ersten Falle, waren von wesentlichem Einflusse. Nur das Verhältnis, in dem die beiden Elemente vorhanden, schien den Wert zu bestimmen. Wir werden innerhalb gewisser Grenzen bald Fälle mit entgegengesetztem Verhalten kennen lernen.

Die Legierungen von Blei und Wismut[1].

Nach der Untersuchung von N. N. Turin, The El. Rev. London (1904) **55,** S. 994, die in Peters „Thermoelemente und Thermosäulen", S. 12 kurz erwähnt ist, soll die Thermokraft von Pb-Legierungen von 65% Pb-Gehalt ab konstant sein. Um dies bestätigen zu können, wurde die ganze Kurve aufgenommen. Sie gestaltet sich mannigfaltiger als die vorhergehende. Die langsame Kühlung wurde mit Leinöl bewirkt. Dies geschah derart, daß die Stäbchen nach dem Gusse in

[1] Z. anorg. Ch. **53**, p. 149; Kapp, Dissertation.

einen Eisentopf getaucht wurden, der mit Leinöl gefüllt und zum Schutz gegen allzu großen Wärmeverlust mit Asbest umhüllt war. Durch den Asbestdeckel ragte ein Thermometer in die Flüssigkeit. Man erhitzte das Öl erst auf die Temperatur, bei welcher die Legierung geschmolzen war, tauchte dann die frischgegossenen Stäbchen ein und kühlte langsam ab.

Die schnelle Kühlung geschah dort, wo man eine Flüssigkeit als Kühlmittel verwenden konnte und das Zerspringen der Gußform nicht als ungünstig empfunden wurde, auf folgende Weise: man erwärmte die Gußform über den Schmelzpunkt der Legierungen, goß, ließ dann im Ofen soweit abkühlen, daß eben noch alles flüssig war und tauchte nun schnellstens in Wasser.

Folgende Tabelle gibt die Übersicht über die erhaltenen Resultate:

	schnell gekühlt	langsam gekühlt	Widerstand in Ohm
Pb (rein)		315 $\mu\mu$ Volt, heiß +	
PbBi 9 %		238 $\mu\mu$ Volt, „ +	0,06
PbBi 17,67 %	230 $\mu\mu$ Volt, heiß +	212 $\mu\mu$ Volt, „ +	
PbBi 23 %		238 $\mu\mu$ Volt, „ +	
PbBi 40 %		191 $\mu\mu$ Volt, „ +	
PbBi 50 %		35 $\mu\mu$ Volt, „ +	0,07
PbBi 55 %	286 $\mu\mu$ Volt, heiß —	286 $\mu\mu$ Volt, „ —	0,07
PbBi 60 %			
I.	379 $\mu\mu$ Volt, heiß —	607 $\mu\mu$ Volt, heiß —	0,075
II.	488 $\mu\mu$ Volt, „ —	640 $\mu\mu$ Volt, „ —	
PbBi 65 %	1560 $\mu\mu$ Volt, „ —	954 $\mu\mu$ Volt, „ —	
PbBi 68 %	1630 $\mu\mu$ Volt, „ —	802 $\mu\mu$ Volt, „ —	0,09
PbBi 70 %	1248 $\mu\mu$ Volt, „ —	845 $\mu\mu$ Volt, „ —	
PbBi 80 %	1127 $\mu\mu$ Volt, „ —	347 $\mu\mu$ Volt, „ +	
PbBi 83 %		585 $\mu\mu$ Volt, „ +	0,095
PbBi 90 %	1192 $\mu\mu$ Volt, „ +	2341 $\mu\mu$ Volt, „ +	0,01
Bi		6500 $\mu\mu$ Volt, „ +	

Die graphische Darstellung dieser Resultate ergibt eine bemerkenswerte Kurve. Vom Blei ausgehend sehen wir zuerst

in der Tat ein ganz langsames Abklingen bis etwa 40 % Pb-Gehalt. Dann geht die Kurve nahe bei 50 % durch den Punkt der Stromlosigkeit und erreicht nach Umkehrung der Stromrichtung den eutektischen Punkt bei 55 % Pb. Bis zu diesem Teile der Kurve erhalten wir für schnelle und langsame Abkühlung nur wenig verschiedene Werte. Von da an machen sich erhebliche Differenzen zwischen schneller und langsamer

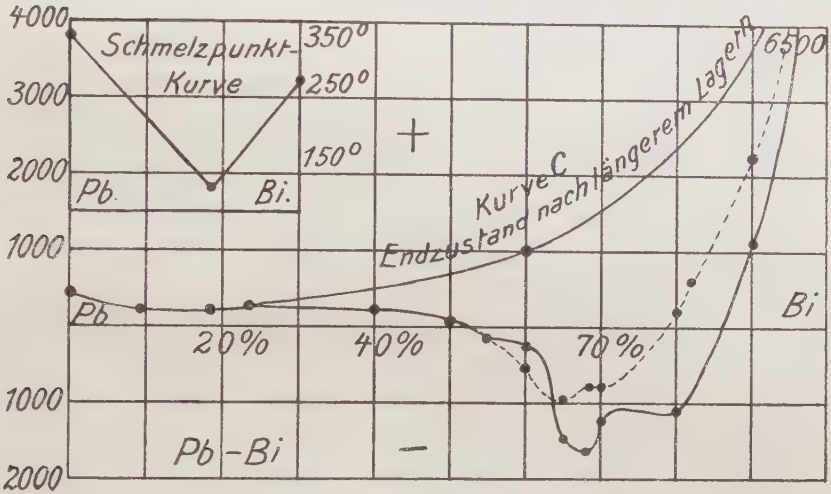

Diagramm 2.

– – – – – langsam gekühlt.

——— schnell gekühlt.

Abkühlung bemerkbar und wir erhalten zwei Kurven, eine für schnelle und eine für langsame Abkühlung. Diese beiden Kurven treffen sich gegen 63 % Pb noch einmal. Von da ab geht die für schnelle Abkühlung dauernd tiefer, aber fast parallel mit der anderen. Es liegt nahe, auf einen Irrtum im Punkte Pb-Bi 60 % zu schließen; bei der nochmaligen Untersuchung dieses Punktes hat sich nichts wesentlich anderes ergeben.

Dicke Stäbchen (8 mm Durchmesser) dieser 65 %igen Legierung, die den angegebenen Wert der thermoelektrischen

Kraft hatten, zeigten bei der mikroskopischen Betrachtung[1] des polierten, mit Salpeter geätzten Schliffes:

a) Bei der langsam erkalteten Legierung, welche also längere Zeit in Leinöl auf einer Temperatur gehalten wurde, die zwischen der Temperatur der beginnenden Ausscheidung des Wismut und dem Erstarrungspunkte des Eutektikums lag, das Vorhandensein großer dunkler Wismutkristalle, die in höchst feinkörnigem Eutektikum lagerten und oft prächtige Würfelecken erkennen ließen.

b) Bei der schnell erkalteten Legierung gleichfalls die Wismutkristalle, diese aber viel kleiner, zerbrochen, unregelmäßig und wild durcheinander. Die Legierung schien mit diesen schwarzen Kristallsplittern recht innig gemischt, während die langsam erkaltete Legierung neben den größeren Flächen, die von Kristallen bedeckt waren, auch größere Flächen gleichförmigen Eutektikums aufwies.

Die 68 %ige Legierung zeigte den Wert:

schnell gekühlt 1625 $\mu\mu$ Volt, heiß —
langsam „ 802 $\mu\mu$ Volt, „ —.

Aus derselben Tiegelfüllung wurde ein dritter Guß hergestellt, dieser schnell mittelst Blasebalg gekühlt: Wert: 1630 $\mu\mu$ Volt, heiß —, wie oben. Dasselbe Stück wurde in der Gußform wieder geschmolzen und in Leinöl bei 140° gebracht und langsam erkalten gelassen. Wert: 802 $\mu\mu$ Volt heiß —. Hieraus geht die Konstanz der zu erhaltenden Werte hervor, da ein Stück je nach der Abkühlung verschiedene, aber immer wieder herzustellende Werte ergibt. Es zeigte sich stets der große Unterschied zwischen schnell und langsam gekühlter Legierung.

Pb-Bi 70 % mit Wasser schnell gekühlt:

[1] Der betrachtete Querschnitt gehörte etwa der Mitte des Stäbchens an. Nachträglich allerdings erscheint es uns richtiger, Querschnitte zu nehmen, die möglich nahe an der Berührungsstelle von Silber und Legierung liegen.

1. 1150 $\mu\mu$ Volt, heiß —
2. 1248 $\mu\mu$ Volt, „ —
3. 1236 $\mu\mu$ Volt, „ —

(Wert 2 stellt den tiefsten Punkt der Kurve dar).

Ein dicker Stab (8 mm) Pb-Bi 70% wurde in Leinöl von 150° gebracht und langsam erkalten gelassen. Beginn der Wismutausscheidung bei 170°, Lage des Eutektikums 130°. Wert: 875 $\mu\mu$ Volt. Die beiden letzten Stücke wurden wieder in ihren Schliffen mikroskopisch untersucht. Das erste Stück zeigte bei 1000facher Vergrößerung eine durchaus gleichförmige Beschaffenheit. Im Eutektikum lagen die Wismutteilchen als kleine, schwarze Körperchen gleichartig durcheinander, so daß man weder gerade Flächen noch Winkel erkennen konnte. Das langsam gekühlte Stück, welches zunächst in Leinöl auf eine Temperatur von 150° gebracht worden war, wobei nur die Ausscheidung von Wismutkristallen erfolgen konnte, hatte keinen Ring von Wismut ergeben, wie ein solcher früher beim Cadmium erhalten und beschrieben worden ist, sondern große, schöne Kristalle mit geraden Seiten in Eutektium eingebettet. Die eine Hälfte des Querschnittes war mit Kristallen dicht erfüllt, während die andere, kleinere Hälfte reines Eutektikum zeigte. Diese Erscheinung war darauf zurückzuführen, daß die Röhre im Leinölbade schief gelegen hatte und dementsprechend die Kristalle ihrem spezifischen Gewichte folgend, in dem flüssigen Eutektikum gesunken waren und sich in der unteren Hälfte angesammelt hatten.

Die 80%ige Legierung zeigte den Wert:

schnell gekühlt 1127 $\mu\mu$ Volt heiß —,
langsam „ 347 $\mu\mu$ Volt „ +.

Die Werte stellen die Grenzwerte dar, die für die möglichst schnell und die recht langsam gekühlte Legierung gelten. Alle dazwischenliegenden Werte sind darstellbar. Durch weniger schnelle Kühlung erhielt man z. B. nur Pb-Bi 80% 508 $\mu\mu$ Volt heiß —.

Bei dieser Legierung kann also die Nullachse bereits wieder geschnitten werden.

Pb-Bi 83% zeigte für langsame Kühlung bereits 585 $\mu\mu$ Volt heiß +, bei Pb-Bi 90% waren beide Werte auf der + Seite, aber noch erheblich von einander getrennt. Die beiden Kurven vereinigten sich gerade beim reinen Wismut. Dem Wismut entsprach in der Skala der Wert etwa 6500 $\mu\mu$ Volt. Die Werte für ganz schnell abgekühltes Wismut waren höher, als die für das langsam gekühlte, und zwar bis um 7%. Das schnell gekühlte Wismut war äußerst spröde. Man ließ es in der vollkommenen Umkleidung seiner Gußform und lötete den Silberdraht an den Enden des Glasröhrchen an. Das langsam gekühlte war wesentlich fester.

Die angegebenen Werte für schnelle und langsame Abkühlung stellen also Grenzwerte dar. Werte, die in dem Gebiete zwischen den beiden Kurven liegen, sind durch entsprechende Abkühlung erreichbar, anderseits erscheint es möglich, auch die Grenzwerte noch weiter auszudehnen.

Der mikroskopische Befund zeigte, daß das Vorhandensein großer regelmäßiger Bi-Kristalle solche Werte gab, die nach der + Seite zu liegen, nach der Seite, dem auch das reine Wismut zustrebt. Die Ursache der Verschiedenheit ist ungeklärt.

Nach einem Zeitraum von 6—9 Monaten ist die Kurve zum zweiten Male mit den alten Stäbchen, die zur ersten Messung dienten, aufgenommen worden[1]. Die Zahlen lauteten:

	schnell gekühlt	langsam gekühlt
Bi rein		6388 $\mu\mu$ Volt, heiß +
PbBi 90%	1392 $\mu\mu$ Volt, heiß +	2550 $\mu\mu$ Volt, „ +
PbBi 80%	248 $\mu\mu$ Volt, „ —	736 $\mu\mu$ Volt, „ +
PbBi 70%	105 $\mu\mu$ Volt, „ +	nahe 0 + (umgeschmolzen 1016 $\mu\mu$ Volt, heiß —)
PbBi 68%	351 $\mu\mu$ Volt, „ —	152 $\mu\mu$ Volt, heiß
PbBi 67%		196 $\mu\mu$ Volt, „ +
PbBi 65%	650 $\mu\mu$ Volt, „ +	350 $\mu\mu$ Volt, „ +

[1] Die Anregung hierzu ging von Herrn Prof. Le Blanc aus.

	schnell gekühlt	langsam gekühlt
PbBi 60 %	I. 1084 $\mu\mu$ Volt, heiß +	474 $\mu\mu$ Volt, heiß +
	II. 750 $\mu\mu$ Volt, „ +	
PbBi 55 %	713 $\mu\mu$ Volt, „ +	680 $\mu\mu$ Volt, „ + (umgeschm. 326 $\mu\mu$, —)
PbBi 50 %		625 $\mu\mu$ Volt, heiß + (umgeschm. 200 $\mu\mu$, —)
PbBi 23 %		223 $\mu\mu$ Volt, heiß +
Pb rein	etwa 300 $\mu\mu$ Volt, „ +	

Die Zahlen ergeben eine Kurve, welche, wenn man sie zeichnen wollte, wirr und regellos aussehen würde. Um kein falsches Bild zu erhalten, ist die Zeichnung unterlassen worden (siehe aber Kurve C, wahrscheinlicher Endzustand nach längerem Lagern). Wesentlich aber ist, daß alle Werte nach der + Seite verschoben sind. Erhitzte man z. B. das Stäbchen Pb-Bi 70 % mit dem Werte 105 $\mu\mu$ Volt heiß + in seiner gläsernen Gußform im Vorwärmeofen der Gußformen bis alles geschmolzen war, und maß nach dem einfachen Abkühlen wieder, so erhielt man sofort den alten Wert, der der früheren Kurve entsprach. Und in gleicher Weise bei allen untersuchten Legierungen. Die Regellosigkeit der Werte rührte sicherlich zum Teil daher, daß ja beim erneuten Anschmelzen der Silberdrähte ein Teil der Stäbchen in den flüssigen Zustand übergeführt wurde, und je nachdem dies in dem einen Falle mehr oder weniger geschehen war, nun Zustände gemessen wurden, welche in einem Zwischengebiete lagen. Die wahren Werte, welche den Zustand der Legierung 6 Monate nach der letzten Schmelzung darstellen, liegen aber zweifellos nahe der geraden Verbindungslinien Pb-Bi 23 % und reinem Wismut. Als Beweis dafür kann der gefundene hohe Wert von Pb-Bi 60 %, schnell gekühlt, angesehen werden, welcher hart an der gekennzeichneten Kurve liegt. Durch einen glücklichen Umstand ist dieses Stäbchen durch das Anlöten nur wenig an seinen Enden geschmolzen. In Zukunft darf man die angeschmolzenen Silberdrähte nicht von den „alternden" Stäbchen entfernen.

Es treten in der festen Phase also Veränderungen ein und zwar werden diese elektromotorisch kenntlich vom Punkte Pb-Bi 23 % an. Daß diese Veränderungen die Kurven in der besprochenen Weise zu verschieben bestrebt sind, ist nicht weiter verwunderlich, denn wir haben ja schon aus den ersten beiden Kurven, der bei schneller und langsamer Abkühlung, gesehen, daß langsame Abkühlung die Kurve nach der + Seite verschiebt. Das „Lagern" ist aber gleichwertig einer fortgesetzten langsamen Abkühlung.

Die mikroskopische Untersuchung wurde leider nicht ausgeführt, da diese Kurvenaufnahme der Zeitfolge nach zu den ersten gehörte und die Deutung sich erst auf Grund späterer Erfahrungen ergab.

Legierungen von Wismut und Zinn[1].

Da die Legierungen einen so tiefen Schmelzpunkt besitzen, ist die Arbeit sehr bequem. Die langsame Kühlung wurde hier in geschmolzenem Paraffin ausgeführt. Die Legierungen sind hellglänzend und meist nicht kristallin. Die erhaltene Kurve, die unter Zugrundelegung nachstehender Tabelle gezeichnet ist, zeigt wieder interessante Resultate:

	schnell gekühlt	langsam gekühlt	Widerstand in Ohm	
Sn	303 $\mu\mu$ Volt, heiß +	311 $\mu\mu$ Volt, heiß +		
Sn Bi 10 %	143 $\mu\mu$ Volt, „ +	26 $\mu\mu$ Volt, „ +	0,11	
Sn Bi 20 %	116 $\mu\mu$ Volt, „ +	40 $\mu\mu$ Volt, „ +	0,11	
Sn Bi 30 %	233 $\mu\mu$ Volt, „ —	349 $\mu\mu$ Volt, „ —		
Sn Bi 40 %	603 $\mu\mu$ Volt, „ —	902 $\mu\mu$ Volt, „ —	0,1	hart, spröde
Sn Bi 50 %	1120 $\mu\mu$ Volt, „ —	1120 $\mu\mu$ Volt, „ —	0,11	
Sn Bi 54 %	972 $\mu\mu$ Volt, „ —	1130 $\mu\mu$ Volt, „ —		
Sn Bi 55 %	1050 $\mu\mu$ Volt, „ —	1186 $\mu\mu$ Volt, „ —		
Sn Bi 56 %	1147 $\mu\mu$ Volt, „ —	1108 $\mu\mu$ Volt, „ —		
Sn Bi 60 % I.	1458 $\mu\mu$ Volt, „ —	1477 $\mu\mu$ Volt, „ —	0,11	scheint sich b. Erkalten auszudehnen
II.	1458 $\mu\mu$ Volt, „ —	1555 $\mu\mu$ Volt, „ —		
Sn Bi 65 %	2177 $\mu\mu$ Volt, „ —	1788 $\mu\mu$ Volt, „ —		
Sn Bi 70 %	2566 $\mu\mu$ Volt, „ —	1944 $\mu\mu$ Volt, „ —	0,11	zertrümmert d. Gußform, Ausdehnung

[1] Z. anorg. Ch. **53**, S. 138, Kapp. Auch Shepherd, Journ. phys. Chem. **6**, 509.

	schnell gekühlt	langsam gekühlt	Widerstand in Ohm	
Sn Bi 80%	2916 $\mu\mu$ Volt heiß —	2255 $\mu\mu$ Volt heiß —	0,13	Gußform bleibt ganz
Sn Bi 90%	3674 $\mu\mu$ Volt „ —	3265 $\mu\mu$ Volt „ —	0,15	
Sn Bi 95%	4140 $\mu\mu$ Volt „ —	3382 $\mu\mu$ Volt „ —	0,15	
Sn Bi 99%	„	2643 $\mu\mu$ Volt „ +	0,1	
Bi	„	6500 $\mu\mu$ Volt „ +		

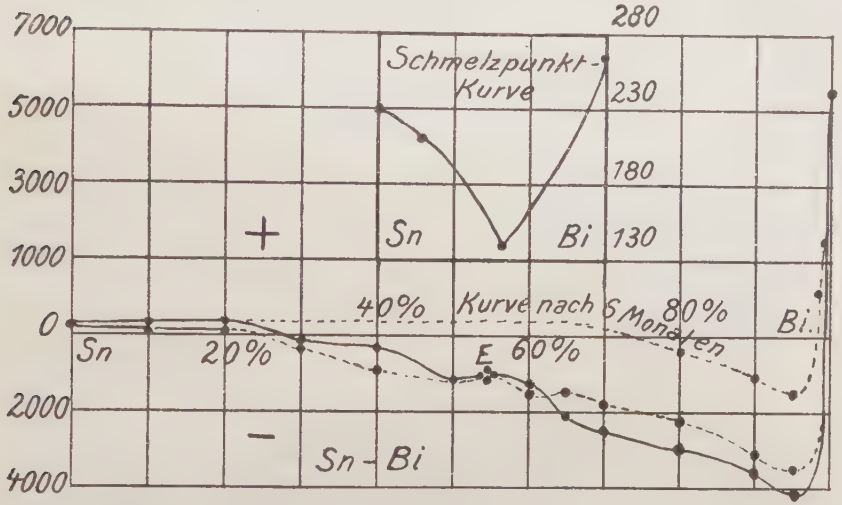

Diagramm 3.

– – – – – langsam gekühlt.

——— schnell gekühlt.

Die graphische Darstellung dieser Resultate zeigt das langsame Sinken der elektromotorischen Kraft vom Zinn ausgehend bis Bi-Sn 5% und das plötzliche Umspringen zu dem hohen Wert des reinen Wismut. Der Einfluß von 1% Zinn auf das Wismut ist sehr groß. Die Thermokraft sinkt auf den dritten Teil des ursprünglichen Wertes herab. Bei 5% Zinngehalt ist die Thermokraft von bedeutender Höhe, aber entgegengesetzt. Die Kurven für schnelle und langsame Abkühlung weisen bei Sn-Bi 55%, also nahe bei dem eutektischen Punkt eine Überkreuzung auf. Bei der 50%igen Legierung wurde das langsam abgekühlte Stäbchen sehr lange und vorsichtig gekühlt. Dennoch zeigte sich kein Unterschied

gegenüber dem schnellgekühlten. Bei den 60 und 70%igen Legierungen wurden die Gußformen durch langsames Abkühlen auf das Energischste gesprengt, was auf Ausdehnung schließen ließ. Zur näheren Prüfung des Überkreuzungspunktes sind die Legierungen von 50—65% genauer untersucht worden. Darnach schien der Überkreuzungspunkt etwas über 50% zu liegen, von 60% an wich die schnellgekühlte Legierung sicher nach unten ab. Die Bedeutung der Kurve für die Praxis liegt in der Erkenntnis des großen Einflusses, den schon ganz geringe Mengen Zinn auf die Thermokraft des Wismut ausüben müssen.

Wir sehen wieder das Gebiet um den eutektischen Punkt als Ausgangspunkt der beiden Kurven. Der Schnittpunkt ist, wie wir erwähnen, nicht ganz scharf. Wir sehen zweitens den gewaltigen Einfluß geringer Mengen des Zinns, ein Einfluß, der in der Schmelzpunktskurve durch nichts seine Andeutung findet.

Die Kurve erweckt fast den Anschein, als ob sich bei der Erstarrung einer Legierung von wenig Sn in Bi zunächst eine feste Lösung bildet und bei wachsendem Sn-Gehalt eine Lösung mit dem Gehalt von 5% Sn neben reinem Zinn zur Ausbildung kommt. Mit fallender Temperatur könnte sich die 5%ige Sn-Lösung zum Teil entmischen.

Bei Untersuchung der Legierung nach einem Zeitraum von 6 Monaten nach der Herstellung ergaben sich Werte, die durch die punktierte Linie b dargestellt sind. Die Werte selbst enthält nachstehende Tabelle:

		langsam gekühlt		schnell gekühlt	
Bi		500 $\mu\mu$ Volt, heiß	+		
SnBi	99%	1360 $\mu\mu$ Volt „	+		
SnBi	95%	1440 $\mu\mu$ Volt „	—	1240 $\mu\mu$ Volt heiß,	—
SnBi	90%	1125 $\mu\mu$ Volt „	—	1125 $\mu\mu$ Volt „	—
SnBi	80%	330 $\mu\mu$ Volt „	—	483 $\mu\mu$ Volt „	—
SnBi	70%	217 $\mu\mu$ Volt „	—	115 $\mu\mu$ Volt „	—
SnBi	65%	60 $\mu\mu$ Volt „	—	71 $\mu\mu$ Volt „	+
SnBi	60%	22 $\mu\mu$ Volt „	+	181 $\mu\mu$ Volt „	—

		langsam gekühlt			schnell gekühlt		
Sn Bi	56 %				232 $\mu\mu$ Volt	heiß	+[1]
Sn Bi	55 %	54 $\mu\mu$ Volt	heiß	+	206 $\mu\mu$ Volt	„	+
Sn Bi	54 %	84 $\mu\mu$ Volt	„	+	350 $\mu\mu$ Volt	„	+
Sn Bi	50 %	108 $\mu\mu$ Volt	„	+	335 $\mu\mu$ Volt	„	+
Sn Bi	44 %	196 $\mu\mu$ Volt	„	+	320 $\mu\mu$ Volt	„	+
Sn Bi	40 %	270 $\mu\mu$ Volt	„	+	350 $\mu\mu$ Volt	„	+
Sn Bi	30 %	180 $\mu\mu$ Volt	„	+			
Sn Bi	20 %	206 $\mu\mu$ Volt	„	+	232 $\mu\mu$ Volt	„	+
Sn Bi	10 %	180 $\mu\mu$ Volt	„	+	206 $\mu\mu$ Volt	„	+
Sn		300 $\mu\mu$ Volt	„	+			

Ein lange gelagertes Stäbchen Sn-Bi 50 % ergab umgeschmolzen sofort statt des Wertes 233 heiß + den Wert 1080 heiß —. Diese Werte ensprechen denen der ursprünglichen Kurve.

Analog ergaben die Stäbchen Sn-Bi 95 %, die 6 Monate lang gelagert hatten, 1444 $\mu\mu$ Volt heiß — (ein zweites Mal gemessen durch Schmelzen der Enden 1563 $\mu\mu$ Volt heiß —), endlich umgeschmolzen 2772 $\mu\mu$ Volt heiß —.

Sn-Bi 99 % alt 1360 $\mu\mu$ Volt heiß +
umgeschmolzen 2278 $\mu\mu$ Volt heiß +.

Die erste Kurve stellt also keinen stabilen Zustand dar. In der festen Metallmasse gehen Veränderungen vor, welche auf diesem Wege, also durch Betrachtung der thermoelektrischen Werte bequem verfolgt werden können.

Auch reines Bi scheint mit dem Umschmelzen eine geringe Erhöhung zu erfahren.

Insgesamt sehen wir also ganz analog wie bei der Kurve Pb-Bi eine mit der Zeit wachsende Verschiebung der Kurve nach der + Seite eintreten. Einfaches Schmelzen genügt, die alten Werte zeitweilig wieder herzustellen.

Die Legierungen von Antimon und Zink[2].

E. Becquerel hatte (Ann. Chem. Phys. 1866, S. 406) gefunden, daß die Legierungen des Zinks mit Antimon dann die

[1] Ein 2. Versuch ergab 284 $\mu\mu$ Volt heiß +.

[2] Z. anorg. Ch. **43**, 182; **49**, 384; Journ. of Phys. chem. (Nov. 1909), S. 589.

T. E. K. ergeben, wenn man die beiden Metalle im Verhältnis ihrer Atomgewichte zusammenschmilzt.

Auf der Schmelzpunktskurve entspricht dieser Mischung die Verbindung Zn_3Sb_2. Auch sollten für ein kurzes Stück zwischen 65—80 Gewichtsprozent Sb zwei Kurven existieren, je nachdem man aus der Schmelze Kristalle von ZnSb + Sb oder solche von Zn_3Sb_2 + Sb erhalten hat. Die genaue Aufstellung der T. E. K.-Kurve hatte sonach ein besonderes Interesse.

Der Schmelzpunkt des Antimons liegt nahe bei 650°. Für diese Temperatur würden die Gußformen aus Natronglas erweichen und zusammensinken. Es wurden deshalb solche aus Jenenserglasröhren von 3—4 mm im Durchmesser (Schott & Gen.) hergestellt, die sich trefflich bewährten. Als Instrument für die Temperaturmessung im Gußofen diente ein Thermometer aus Jenenserglas mit Stickstoffüllung, das bis 600° zeigte.

Die Untersuchung dieser Legierungen war nicht ganz leicht. Diejenigen mit hohem Sb-Gehalt bis herab zu Zn-Sb 55% zeigten eine ziemlich hohe Sprödigkeit, einerlei, ob schnell oder langsam gekühlt wurde, so daß man sehr vorsichtig mit den gläsernen Gußformen verfahren mußte. Waren die letzteren durch schnelle Abkühlung oder bedeutende Ausdehnung der Masse von kleinen Spüngen durchzogen, so gelang es oft nicht, mit ihnen weiteres zu unternehmen, da sie in der Hand zerfielen.. Noch übertroffen wurde diese Sprödigkeit von der Verbindung Zn-Sb, die infolge ihrer besonderen Herstellungsweise, von der wir später erfahren werden, oft nur als ein dicht zusammenhängendes Pulver anzusprechen war, das zwischen den Fingern zerdrückt werden konnte.

In der nebenstehenden Tabelle sind die erhaltenen Werte verzeichnet. Mit Hilfe derselben sind dann die Kurven gezeichnet worden.

Wie man sieht, ist die elektromotorische Kraft des Zinks (Zn „Kahlbaum") gegen Silber zwar sehr gering, aber meßbar. Sie war bei verschiedenen Tiegelgüssen verschieden.

In der Tabelle sind sämtliche Werte heiß —.

	langsam gekühlt	schnell gekühlt
Zn	0—70 $\mu\mu$ Volt	
ZnSb 1%	58 $\mu\mu$ Volt	
ZnSb 3%	96 $\mu\mu$ Volt	
ZnSb 20%		347 $\mu\mu$ Volt
ZnSb 40%	657 $\mu\mu$ Volt	788 $\mu\mu$ Volt
ZnSb 55%	1. Stäbch. 11300 $\mu\mu$ Volt	2786 $\mu\mu$ Volt (ganz schnell)
	2. „ 10510 $\mu\mu$ Volt	7251 $\mu\mu$ Volt
	3. „ 9614 $\mu\mu$ Volt (2 St. 300°)	
ZnSb 57%		11395 $\mu\mu$ Volt
ZnSb 59%		12873 $\mu\mu$ Volt
ZnSb 64,4%[1]	a) bis 45990 $\mu\mu$ Volt	b) 9001 $\mu\mu$ Volt (Schmelze hoch erhitzt und mit Wasser abgeschreckt)
ZnSb 74%	9193 $\mu\mu$ Volt (20 Min.)	7485 $\mu\mu$ Volt
	9195 $\mu\mu$ Volt ($4\frac{1}{2}$ St. 480°)	
ZnSb 75,7%	7170 $\mu\mu$ Volt	
ZnSb 80%	6348 $\mu\mu$ Volt	6527 $\mu\mu$ Volt
	6795 (weitere 45 Min. auf 450°)	
	7268 (weitere 14 St. auf 450°)	
ZnSb 85%	5413 $\mu\mu$ Volt	5600 $\mu\mu$ Volt
ZnSb 90%	6135 $\mu\mu$ Volt	
ZnSb 95%	4180 $\mu\mu$ Volt	4387 $\mu\mu$ Volt
ZnSb 98%	3360 (4 St. 300°) $\mu\mu$ Volt	3637 $\mu\mu$ Volt
ZnSb 99%	4257 $\mu\mu$ Volt	3153 $\mu\mu$ Volt
Sb	4530 $\mu\mu$ Volt	

[1] Endwerte von Stücken:

a) 35070 $\mu\mu$ Volt (25 Stunden 450°),
b) 30000 $\mu\mu$ Volt (altes Stück früher hoch erhitzt),
dasselbe 15800 $\mu\mu$ Volt (während 14 Stunden auf 500°),
dasselbe 15752 $\mu\mu$ Volt (weitere 5 Stunden auf 300°),
dasselbe 13521 $\mu\mu$ Volt (weitere 14 Stunden auf 470°),
c) 37850 $\mu\mu$ Volt,
d) 37860 $\mu\mu$ Volt (6 Stunden auf 400°).

Nur wenn man aus einem Tiegelinhalte zwei Röhrchen goß und diese Röhrchen gemeinsam erkalten ließ, welch letzterer Faktor aber nicht von allzu großer Wichtigkeit zu sein schien, erhielt man gleiche Werte. Die Werte schwankten zwischen 5 und 70 $\mu\mu$ Volt.

Es schien, daß das Zink je nach der Höhe der Temperatur, bis zu der es in geschmolzenem Zustande erhitzt wurde, also 420° oder helle Rotglut solche verschiedene Werte annahm.

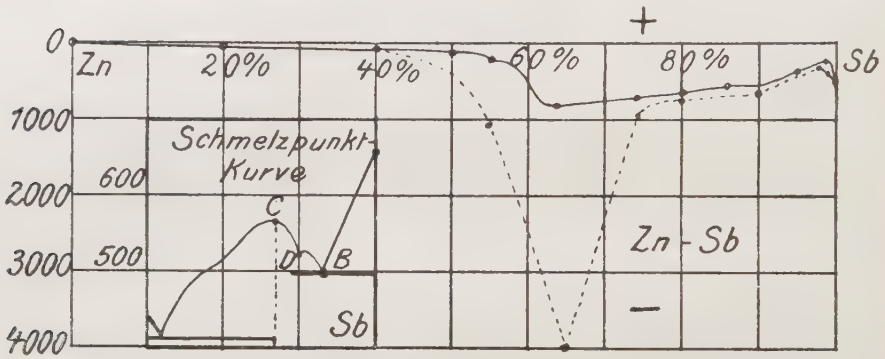

Diagramm 4.

– – – – – langsam gekühlt.

——— schnell gekühlt.

Auch ist die Beobachtung gemacht worden, daß das Zink beim Schmelzpunkte dünnflüssiger ist als bei einer gewissen höheren Temperatur, um schließlich aber wieder dünnflüssig zu werden. Wir haben diese Beobachtung nicht gründlich geprüft, glauben aber an eine Bestätigung derselben bei exakterer Messung.

Nach Le Chatelier, Compt. rend. III (1890), 454 zeigt das Zink in der Kurve der elektrischen Leitfähigkeit bei ca. 340° einen Knick, woraus auf die Existenz zweier Modifikationen geschlossen werden kann. Wir haben versucht festzustellen, ob sich diese Modifikationen auch durch eine veränderte Thermokraft zu erkennen geben würden.

Zinkstäbchen I schnell gekühlt = 70 $\mu\mu$ Volt heiß —; dann 6 Stunden auf 410° erhitzt (über den Umwandlungspunkt) gibt 70 $\mu\mu$ Volt heiß —;

jetzt 4 Stunden auf 330° erhitzt (unter dem Umwandlungspunkt) gibt 62 $\mu\mu$ Volt heiß —;

endlich 18 Stunden auf 320° erhitzt = 70 $\mu\mu$ Volt heiß — usw.

Stäbchen II 6 Stunden von 375° abwärts gekühlt = 15 $\mu\mu$ Volt heiß

18 Stunden auf 410° gehalten = 33 $\mu\mu$ Volt heiß —.

Werte für langsam erhitzte Zinkstäbchen aus verschiedenen Tiegelgüssen mit verschieden hoher Erhitzung über den Schmelzpunkt

1. Guß aus einem Tiegel.	2. Guß aus demselben Tiegel.
I. 5 Volt, heiß —	—
II. 35 Volt, „ —	34 Volt, heiß —
III. 60 Volt, „ —	60 Volt, „ —

Aus diesen Werten kann auf die Existenz zweier Modifikationen nicht geschlossen werden. Die Unterschiede zwischen den Modifikationen müßten, sofern sie vorhanden sind, sehr gering sein. Durch Erhitzen bis zu 24 Stunden gelang es jedenfalls nicht, die Modifikationen in erkennbarer Menge in einander umzuwandeln.

Es erwies sich bei diesen Messungen als nötig, die Silberdrähte niemals anzulöten, um die dadurch bewirkte Erhitzung des Stabes zu vermeiden. Wir bemerken noch, daß bei Aufnahme der Erstarrungskurve (siehe Literatur wie angegeben) die Existenz zweier Zinkmodifikationen mit einem Umwandlungspunkte von 340° gleichfalls nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Legierungen mit 1% und 3% Sb zeigten keine Erniedrigungen der thermoelektrischen Kraft, woraus auf die praktische Unlöslichkeit des Sb in Zink in festem Zustande geschlossen werden kann. Die Legierung Zn-Sb 20% zeigte gegen Ende des Erstarrens herausgepreßte Metallkügelchen auf ihrer Oberfläche, wohl von der Zusammensetzung des Eutek-

tikums, wie man bei Wismut beobachtet hatte. Man konnte daraus entnehmen, daß beim Erstarren zunächst eine Ausdehnung eintritt.

Der Punkt ZnSb 55 (Zn_3Sb_2).

Dieser thermoelektrisch nicht ausgezeichnete Punkt, der in der Zustandskurve einer Verbindung von der Formel Zn_3Sb_2 entspricht, sollte bei schneller und langsamer Abkühlung annähernd denselben Wert zeigen. Tatsächlich ergaben sich starke Abweichungen. Die angefertigten Schliffe zeigten nach der Ätzung mit Bromwasser eine durchaus gleichförmige Masse, die ziemlich hart, spröde und von Sprüngen und Rissen durchzogen war, was auf Zusammenziehen beim Erkalten schließen ließ. Ein Unterschied war nicht zu bemerken. Betrachtet man, nach einer Erklärung suchend, das Schmelzpunktdiagramm in diesem Punkte, so erfährt man von der Existenz zweier Modifikationen dieser Verbindung. Nach Mönkemeyer liegt der Umwandlungspunkt bei 359°.

Man könnte also meinen, daß der Wert der schnell gekühlten Legierung der Modifikation, die bei höherer Temperatur beständig ist, entspricht und umgekehrt. Es wurde nun versucht, die Modifikationen als solche zu isolieren und zu messen. Erhitzte man die schnell gekühlten Stäbchen nur kurze Zeit, so zeigten sie ein rasches Anwachsen der elektromotorischen Kraft.

Sämtliche Werte sind heiß —.

Stäbchen I ganz schnell gekühlt	2786 $\mu\mu$ Volt	
Stäbchen II schnell gekühlt (Luftblasen)	5913 $\mu\mu$ Volt	
nur 2 Minuten auf 330° erhitzt	6702 $\mu\mu$ Volt	
6 Stunden auf 375° erhitzt	8935 $\mu\mu$ Volt	über den Umwandlungspunkt
20 Stunden auf 410° erhitzt	10410 $\mu\mu$ Volt	über den Umwandlungspunkt
Stäbchen III in 5 Minuten gekühlt zeigte	9251 $\mu\mu$ Volt	
4 Stunden auf 330° erhitzt	10250 $\mu\mu$ Volt	unter den Umwandlungspunkt
16 Stunden auf 320° erhitzt	11300 $\mu\mu$ Volt	unter den Umwandlungspunkt
24 Stunden auf 430° erhitzt	11040 $\mu\mu$ Volt	unter den Umwandlungspunkt

Stäbchen III zerfiel schließlich.

Die Stäbchen erreichten alle in absehbarer Zeit einen Höchstwert, einerlei ob über oder unter dem Umwandlungspunkt gehalten. Nur wird dieser Wert schneller erreicht bei einer Temperatur, die unter dem Umwandlungspunkt liegt und es scheint auch, daß dieser Wort der definitiv höhere ist. Es ist an diesem Beispiel jedoch nicht zu entscheiden, ob verschiedenen Modifikationen einer Verbindung auch verschiedene Thermokräfte zukommen.

ZnSb 64,8 %

entspricht der Verbindung ZnSb mit 50 Atomprozenten. Hierbei fand Becquerel ein Maximum, was ihn zu dem Satze von dem Höchstwert der Thermokraft bei äquivalenter Mischung der Metalle geführt hatte. Bei genauer Betrachtung der Schmelzpunktskurve erfahren wir, daß sich diese Verbindung ZnSb zwar bereits bei ihrem Schmelzpunkte zersetzt, daß sie aber andererseits bei Abkühlung der bereits festen Masse zum Teil auch gebildet wird. Um nun die ganze Masse des Stäbchens in die Verbindung ZnSb zu verwandeln, und so deren exakte Thermokraft zu erfahren, hatten wir die feste Mischung erhitzt, und zwar nachdem die Masse in ihre Form gegossen und darin erkaltet war, bei welchem Prozesse geringe Mengen von ZnSb immer entstehen werden. Die Angaben, wie diese Verbindung rein zu erhalten ist, sind verschieden. Während Mönkemeyer bei den Legierungen von mehr als 40 % Atomprozent Antimon sogleich ZnSb erhielt, gelangte Zemczunyj erst durch Impfen der eben erstarrten Masse zum gewünschten Ziele. Beide fanden aber einen Haltepunkt bei der Abkühlung der Legierung, der auf eine Bildung von ZnSb in der festen Masse zurückgeführt werden konnte.

Wir fanden, daß auf gewöhnliche Weise behandelte, schnell abgekühlte Stäbchen bereits recht verschiedene Werte zeigten.

Bei langsamem Kühlen trat stets bedeutende Steigerung der elektromotorischen Kraft ein. Die oben ausgesprochene Erwartung, daß sich bei höherer Temperatur in der Metall-

mischung auch in festem Zustande die Reaktion der Bildung von ZnSb praktisch vollenden ließe, hatte sich bei ca. 450° scheinbar leicht verwirklichen lassen. Wir beobachteten nämlich beim nochmaligen allmählichen Erhitzen der schnell gekühlten Stäbchen ein beständiges Ansteigen der thermoelektrischen Kraft, ein Steigen, das im Anfang sehr schnell, nach und nach immer langsamer einem Endwerte zustrebte. Die auf diese Weise erhaltene Thermokraft der Verbindung ZnSb ging weit über den von Becquerel gefundenen Wert hinaus. Wir sehen an der Hand dieses Falles die Bedeutung der Schmelzpunktskurve, die dieses Resultat erreichen half.

Es ist für die Erreichung der höchsten Werte sehr wesentlich, möglichst genau das Verhältnis der Atomgewichte einzuhalten. Geringe Mengen des einen oder anderen Elementes drücken den Wert unverhältnismäßig stark herab. Die quantitative Bildung von ZnSb hätte gemäß der Zustandskurve nach der Gleichung zu erfolgen: $Zn_3Sb_2 + Sb = 3ZnSb$.

Im folgenden seien die Erfahrungen beim Erhitzen einiger Stäbchen mitgeteilt.

Stäbchen I schnell gekühlt		15640 $\mu\mu$ Volt,	heiß —
nach 1 Stunde bei	450°	31530 $\mu\mu$ Volt,	„ —
„ 1 weiteren Stunde bei	500°	39410 $\mu\mu$ Volt,	„ —
„ 15 „ Stunden „	500°	45990 $\mu\mu$ Volt,	„ —
„ 4 „ „ „	500°	45990 $\mu\mu$ Volt,	„ —
Stäbchen II schnell gekühlt		19870 $\mu\mu$ Volt,	„ —
nach 1 Stunde bei	450°	24960 $\mu\mu$ Volt,	„ —

das Stäbchen zerbrach.

Ein drittes Stäbchen gab nach vielstündigem Erhitzen den Höchstwert von 32690 $\mu\mu$ Volt als Endwert, andere zwischenliegende Werte.

Der Widerstand eines 10 cm langen Stäbchens war nach dem Erhitzen ungefähr 6 Ohm, also verhältnismäßig hoch, wie er bisher nicht beobachtet worden ist. Vergleichsweise zeigte

ein Zinkstäbchen von demselben Durchmesser und 20 cm Länge nur 0,05 Ohm.

Um die Konstanz der Thermokraft bei gewöhnlicher Temperatur zu prüfen, wurde ein bereits etwas erhitztes, ursprünglich schnell gekühltes Stäbchen, das den Wert 21050 $\mu\mu$ Volt zeigte, beobachtet.

Nach 3 Tagen hatte dasselbe 16130 $\mu\mu$ Volt
„ 20 „ „ „ 15640 $\mu\mu$ Volt
20 Stunden auf 460° gehalten 42800 $\mu\mu$ Volt.

Alte auf ihren höchsten Wert erhitzte Stücke ZnSb 64,8% zeigten nach Monat und Tag immer annähernd denselben Wert. Der Versuch, diese erhitzten Stäbchen mikroskopischen Beobachtungen zu unterziehen, gelang nicht. Sie stellten nach genügend langem Erhitzen eine bröcklige Masse dar, die, abgesehen von der Möglichkeit sie überhaupt zu feilen und zu polieren, sich zwischen den Fingern zerreiben ließ.

Die 74,4%ige Legierung entsprach einem eutektischen Punkte auf der Schmelzpunktskurve zwischen der Verbindung Zn_3Sb_2 und Antimon. Andererseits entsprach sie einem Punkte auf einer zweiten Kurve, die vom Zersetzungspunkte von ZnSb bei 537° bis zu dem eutektischen Punkte zwischen ZnSb und Antimon bei 80% Antimongehalt geht.

Die Erwartung, hier zwei wesentlich verschiedene Werte der Thermokraft zu erhalten, je nachdem die Legierung aus ZnSb + Eutektikum oder Zn_3Sb_2 + Sb und Eutektikum bestand, erfüllte sich nicht. Nur das eine fiel auf: Während sonst das Eutektikum gleiche Werte für schnell und langsam abgekühlte Masse ergab, waren die Werte hier, je nach der Abkühlung, etwas verschieden.

Wir erhielten bei schneller Abkühlung durch Luftblasen, wodurch die Bildung von ZnSb nach Möglichkeit vermieden werden sollte = 7885 $\mu\mu$ Volt, langsam gekühlt in 20 Minuten 9593 $\mu\mu$ Volt.

Letztere Legierung, welche jetzt ZnSb in irgendwelcher Menge enthalten sollte, zeigte auch bei einem weiteren Er-

hitzen, das einer Umwandlung von $Zn_3Sb_2 + Sb$ in ZnSb günstig sein müßte, keine weitere Steigerung der Thermokraft. Wir hatten aber bereits bei dem Punkte ZnSb 64,4% zu bemerken Gelegenheit, daß das Vorhandensein geringer Mengen von fremden Metallen über die genaue atomistische Zusammensetzung der Verbindung hinaus, die thermoelektrische Kraft sehr herunterdrückt.

Das langsam gekühlte Stäbchen, das bei 20 Minuten Kühlung 9593 $\mu\mu$ Volt zeigte, ergab

5 Stunden auf 430° erhalten 9856 $\mu\mu$ Volt
18 „ „ 430° „ 9600 $\mu\mu$ Volt.

Im weiteren zeigte die Kurve keine geradlinige Annäherung an den Wert des reinen Antimons. Wir bemerkten noch einen kleinen Höhepunkt in der Kurve und dann die Erniedrigung, welche die Werte der 95—99%igen Legierungen gegenüber dem reinen Antimonwerte aufwiesen.

Diese Erniedrigung deutet möglicherweise auf die Existenz einer festen Lösung mit geringem Zn-Gehalt hin. Die Bedeutung der kleinen Erhöhung bei 90% Sb ist nicht klargestellt.

Die Untersuchung nach mehreren Monaten ergab für die interessantesten Punkte die Werte (sämtliche Werte heiß —):

ZnSb 55% 6441 $\mu\mu$ Volt
64% a) 36270 $\mu\mu$ Volt; Wert wie vor 9 Monaten.
b) 8593 $\mu\mu$ Volt; Stäbchen b zeigte 12 Stdn. auf 500° erhitzt 9846 $\mu\mu$ Volt.
c) 8680 $\mu\mu$ Volt; Stäbchen c erhitzt 9500 $\mu\mu$ Volt.
75% 6441 $\mu\mu$ Volt; 12 Stdn. auf 450° erhitzt 9800 $\mu\mu$ Volt.
85% 6440 $\mu\mu$ Volt.
99% 4010 $\mu\mu$ Volt.

Die Stäbchen b und c hatten früher einen viel bedeutenderen Wert, allerdings nur bis 15000 $\mu\mu$ Volt gezeigt. Sie waren jetzt nicht höher zu bringen.

Die Legierungen von Wismut und Antimon[1].

E. Becquerel hatte einzelne Legierungen dieser beiden Metalle untersucht. Ein bemerkenswertes Ergebnis war die hohe thermoelektrische Kraft der Legierungen von etwa 10% Sb-Gehalt, die bei ihm den doppelten Wert des reinen Wismut erreichten. Wir haben dies nicht in diesem Umfange bestätigen können. Den Wert, den wir für das reine Wismut fanden, ist gut übereinstimmend mit dem von Nolls = 6500 $\mu\mu$ Volt gegen Silber. Der Wert des Antimons ist bedeutend höher als der von Nolls übermittelte, nämlich 4570 $\mu\mu$ Volt gegen Silber, während Nolls 2670 $\mu\mu$ Volt fand. Vermutlich ist die gesteigerte Reinheit des Produktes die Ursache dieser Erscheinung.

Becquerels Angaben über die thermoelektrische Kraft der reinen Metalle sind von den jetzt geltenden bereits stark abweichend.

Dabei ist zu bemerken, daß der Ersatz von Silber durch Kupfer fast ohne Einfluß ist. Außer diesen Unterschieden wurde das Maximum der Kurve bei BiSb 5% gefunden, auch im Gegensatz zu der Feststellung von W. Haken (Ann. d. Phys. 1910, S. 291), von dessen Kurve die unsere auch anderweitig abweicht. Nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse.

	schnell gekühlt		langsam gekühlt	
Bi			6500 $\mu\mu$ Volt, heiß	+
BiSb 3%	8439 $\mu\mu$ Volt, heiß	+	10160 $\mu\mu$ Volt, „	+ (1 St. b. 200°)
			8470 $\mu\mu$ Volt, „	+ (18 St. b. 200°)
BiSb 5%	7920 $\mu\mu$ Volt, „	+	8894 $\mu\mu$ Volt, „	+ (1/2 St. b. 200°)
BiSb 10%	8000 $\mu\mu$ Volt, „	+	8000 $\mu\mu$ Volt, „	+
BiSb 20%	6672 $\mu\mu$ Volt, „	+	6710 $\mu\mu$ Volt, „	+ (23 St. b. 350°)
BiSb 40%	3638 $\mu\mu$ Volt, „	+	3274 $\mu\mu$ Volt, „	+ (1 St. gekühlt)
BiSb 50%	2197 $\mu\mu$ Volt, „	+	1900 $\mu\mu$ Volt, „	+ (6 St. b. 400°)
BiSb 60%	326 $\mu\mu$ Volt, „	+	80 $\mu\mu$ Volt, „	+
BiSb 70%	1194 $\mu\mu$ Volt, „	—	1173 $\mu\mu$ Volt, „	— (14 St. b. 500°)

[1] Tammann, Z. organ. Ch. **44** und weitere dort.

	schnell gekühlt	langsam gekühlt
Bi Sb 80 %	2850 $\mu\mu$ Volt, heiß —	2998 $\mu\mu$ Volt, heiß — (4 St. b. 450°)
Bi Sb 82 %		3202 $\mu\mu$ Volt, „ —
Bi Sb 85 %	4039 $\mu\mu$ Volt, „ —	
Bi Sb 90 %	3639 $\mu\mu$ Volt, „ —	(a) 4270 $\mu\mu$ Volt, „ —
Bi Sb 95 %	3890 $\mu\mu$ Volt, „ —	(b) 3500 $\mu\mu$ Volt, „ — (5 St. b. 480°)
		4630 $\mu\mu$ Volt, „

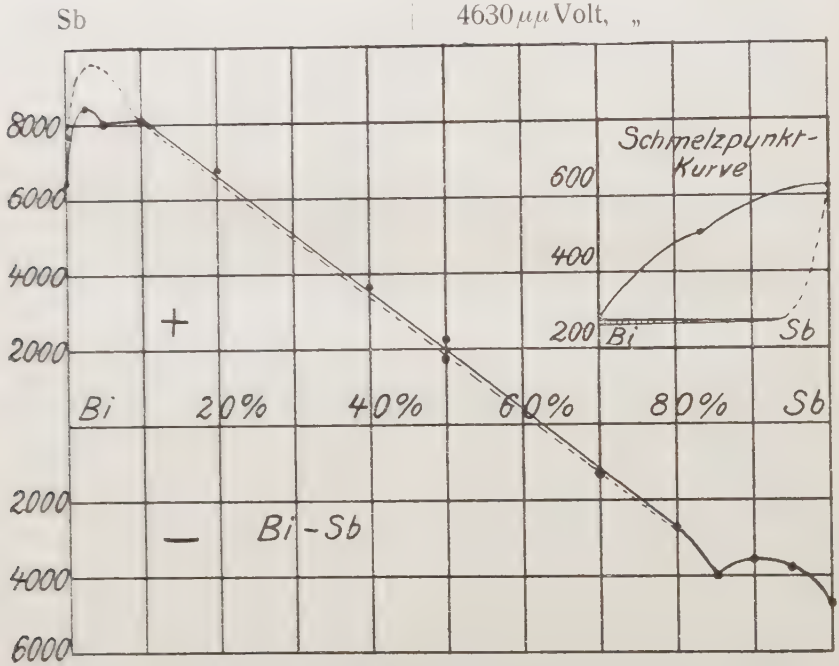

Diagramm 5.

– – – – – langsam gekühlt.

——— schnell gekühlt.

Ein ausgezeichneter Punkt, etwa einer Verbindung entsprechend, lag nicht vor. Vom Antimon ausgehend, fällt unsere Kurve nach der Nullachse zu ab, was wie anderwärts die Tatsache einer gegenseitigen Löslichkeit der beiden Metalle zum Ausdruck bringt. Zwischen 90 % und 85 % Antimon erhält man einen Sprung nach aufwärts. Besieht man Tammanns Schmelzpunktskurve an dieser Stelle, so gewinnt man die

Überzeugung, daß, wie dort angegeben, aber nur bis ca. 90% eine wirkliche Legierung von Antimon und Wismut vorhanden ist. Von da an tritt wahrscheinlich, wie unsere Thermokurve ergibt, neben der festen Lösung von Bi in Sb eine zweite feste Lösung von Sb in Bi aus, die bei einem Gehalt von 3% Antimon gesättigt ist, entsprechend der Lage des Maximums in der Kurve. Diese beiden Lösungen setzen also vielleicht die anderen Legierungen zusammen.

Noch ein anderer kleiner Umstand gestattete den Punkt von ca. 85% Bi-Sb als einen Wendepunkt in den physikalischen Eigenschaften der Legierung festzustellen. Beim Anlöten der Silberdrähte an die Sb-Legierungen ist öfters das leichte Brechen der Drähte kurz hinter den Lötstellen beobachtet worden. Bei den Wismut-Antimon-Legierungen bis 85% Bi-Sb genügte der kleinste Umstand während des Lötens, eine Bewegung, ein Zug im Draht usw., um in einem gewissen Stadium der Abkühlung den Silberdraht genau 1—2 mm hinter der eigentlichen Lötstelle abfallen zu lassen. Ruhigstes Halten zwischen den Zangen oder schnellste Abkühlung mit Wasser, um über das ungeeignete Temperaturbereich hinwegzukommen, ermöglichten eine Messung. Man beobachtete die Erscheinung, die wohl auf einer Zwischenlegierung mit Silber beruht, scharf noch bei 80—82%, eben noch bei 85%, darüber hinaus niemals mehr.

Verschiedene Legierungen sind angeschliffen und nach dem Ätzen mit Kupfer-Ammonium-Chlorid mikroskopisch untersucht worden. Besonders interessant war es, diejenigen Legierungen zu betrachten, die einem vielstündigen Erhitzen ausgesetzt waren. Es wurde erwartet, daß das flüssige Wismut die festen Kristalle, die im wesentlichen aus Antimon bestanden, wie Tammann es ausspricht, „aufzehren" würde, bis der Gleichgewichtszustand hergestellt ist. Aber so langsam auch die Abkühlung vor sich ging, ist derartiges nie zu bemerken gewesen. Der Unterschied zwischen schnell und langam abgekühlter Legierung bestand nur in der Größe der Antimonkristalle. Dieselbe war bei der schnellen Abkühlung sehr

klein. Im anderen Falle hatten sich diese zu großen, dunklen Massen zusammengefunden, die zwar nicht wie ein einziger großer Kristall aussahen, sondern weit unregelmäßiger gestaltet waren, aber stets von scharfen Kanten und Ecken begrenzt wurden. Auch die Legierungen von 80—95 % Antimon sind der mikroskopischen Betrachtung unterworfen worden, um die Grenzen des Vorhandenseins des reinen Wismuts (bez. der Legierung BiSb) zu beobachten und so eine weitere Bestätigung der Thermokurve in diesem Gebiete zu erhalten. Während die Legierung von BiSb 80 % noch deutlich in der homogenen Grundmasse geringe Mengen schwarzer Wismutteilchen zeigte, war bei der 95 %igen Legierung nicht ein einziges dieser Teilchen zu finden. Die Masse war einheitlich geworden, wenn auch durch kleine, runzelförmige Risse zerklüftet. Der Einfluß des schnellen und langsamen Abkühlens war im allgemeinen gering, er war aber in eigentümlicher Weise von der Dauer der Abkühlung abhängig. Eine langsame Abkühlung, die nicht länger als eine Stunde dauerte, erhöhte den Wert der thermoelektrischen Kraft relativ stark, bei länger ausgedehntem Erhitzen trat wieder eine Erniedrigung der Werte bis etwa zu den ursprünglichen der schnellen Abkühlung oder noch darüber hinaus, ein. Wir haben diese Erscheinung des Steigens und nachherigen Fallens der elektromotorischen Kraft bei mehreren Stäbchen untersucht und bestätigt gefunden.

Um den Wert der Schmelzpunktskurven als Grundlage bei diesen Untersuchungen zu zeigen, muß erwähnt werden, daß der Knickpunkt in der Nähe der 85 %igen Legierung bei der ersten allgemeinen Untersuchung nicht gefunden worden ist. Erst als ich bei näherer Betrachtung des Schmelzpunktdiagramms, welches an jener Stelle das Auftreten von reinem Wismut (erste Annahme) wahrscheinlich gemacht hatte, jenen Knick theoretisch erwarten zu müssen glaubte, wurde die Untersuchung auf die zwischenliegenden Punkte ausgedehnt und die eigentümliche Gestalt der Kurve ermittelt.

Eine Untersuchung nach 9 Monaten ergab:

	schnell gekühlt		
Bi	6082 $\mu\mu$ Volt, heiß	+	
Bi Sb 3 %	7717 $\mu\mu$ Volt, „	+	umgeschmolzen 8278 $\mu\mu$ Volt heiß +.
Bi Sb 5 %	6247 $\mu\mu$ Volt, „	+	
Bi Sb 10 %	6410 $\mu\mu$ Volt, „	+	
Bi Sb 60 %	182 $\mu\mu$ Volt, „	+	
Bi Sb 82 %	2125 $\mu\mu$ Volt, „	−	
Bi Sb 85 %	2901 $\mu\mu$ Volt, „	−	
Bi Sb 87 %	2644 $\mu\mu$ Volt, „	−	
Bi Sb 90 %	2440 $\mu\mu$ Volt, „	−	umgeschmolzen 3300 $\mu\mu$ Volt heiß −.
Bi Sb 93 %	2967 $\mu\mu$ Volt, „	−	
Sb	4610 $\mu\mu$ Volt, „	−	

Der Einfluß des Lagerns ist ziemlich bedeutend und zwar in dem Sinne, daß er die Ecken der ursprünglichen Kurve rundet und zur geraden Linie streckt.

Die Legierungen von Kupfer und Zinn[1].

Als sechstes Beispiel einer thermoelektrischen Kurve wurden die Legierungen von Kupfer und Zinn gewählt. Es zeigte sich in der Schmelzpunktskurve das Vorhandensein von Verbindungen SnCu, $SnCu_3$ usw. und wir erwarteten an diesen Stellen ausgezeichnete Punkte in der thermoelekrischen Kurve zu erhalten.

Der Schmelzpunkt des Kupfers liegt sehr hoch. Im gewöhnlichen Platinofen von Heräus 110 Volt ist es nicht gelungen, eine etwas größere Menge reinen Kupfers zu schmelzen. Es ist deshalb ein Widerstandsofen mit Nickeldraht von 2 mm Durchmesser gebaut worden, der bei 15—20 m Drahtlänge und 20—30 Ampère sehr schnell 1300° und mehr zu erreichen gestattete. Trotzdem konnten wir die Legierungen mit einem Schmelzpunkte von über 800°, wie auch das reine Kupfer selbst, nicht zum Gießen bringen, da die Glasform aus Jenenser Glas bereits bei der Legierung Sn-Cu 80 % eine so

[1] Metallurgie 1909, Bd. **6**, S. 302; Heycock-Neville, Proc. Roy. Soc. **69**, 320 (1900); W. Guertler, Z. anorg. Ch. **51**, 416.

starke Erweichung zeigte, daß es hier nur mit Mühe gelang, noch Stäbchenform zu erhalten. Wir haben deshalb für das Kupfer den von Nolls aufgestellten Wert benutzt, im übrigen in offene Chamotteformen gegossen. Die Schmelzung wurde im Stickstoffstrome ausgeführt und möglichst darauf Bedacht gelegt, die Bildung von Kupferoxyd zu vermeiden. Da die Auflösung von festem Kupfer in dem flüssigen Zinn nur langsam vor sich ging, verfuhr man bei der Herstellung der Legierung derart, daß man in den bereits rotglühenden Nickel-Widerstandsofen die Mischung der Metalle schnell eintrug, etwa durch ein Loch im Deckel des Ofens, bei dem sofort stattfindenden Schmelzen Bedacht auf vollständige Mischung nahm und dann sofort goß.

	langsam gekühlt		schnell gekühlt		Widerstand in Ohm
Sn	320 $\mu\mu$ Volt, heiß	+	etwas höher		
SnCu 5%	290 $\mu\mu$ Volt, „	+	295 $\mu\mu$ Volt, heiß	+	0,07
SnCu 20%	180 $\mu\mu$ Volt, „	+	180 $\mu\mu$ Volt, „	+	0,07
SnCu 30%	124 $\mu\mu$ Volt, „	+	124 $\mu\mu$ Volt, „	+	
SnCu 40%	76 $\mu\mu$ Volt, „	+	68 $\mu\mu$ Volt, „	+	0,08
SnCu 45%	68 $\mu\mu$ Volt, „	+			
SnCu 61,7%	43 $\mu\mu$ Volt, „	+			0,08
SnCu 65%	130 $\mu\mu$ Volt, „	+			
SnCu 70%	256 $\mu\mu$ Volt, „	+			0,1
SnCu 80%	297 $\mu\mu$ Volt, „	+			
SnCu 95%	176 $\mu\mu$ Volt, „	+			
Cu	Null				

Die Schmelzpunktskurve ist nach einer Zusammenstellung von Arbeiten in „Metallurgie 1909, Bd. 6, Seite 302 von K. Bornemann“ gegeben. Der eutektische Punkt zeigt nichts besonderes. Dagegen entspricht dem Punkte $SnCu_3$ eine ausgezeichnete Stellung, die diesmal gegen Silber gemessen, in der Nähe der Nullachse liegt und so ein Minimum bildet. Dann findet wieder eine sehr starke Steigerung statt.

Die Bronzen, wenn man diesen Ausdruck für alle Legierungen von Kupfer und Zinn gebrauchen darf, sind bis

$SnCu$ 80% im Bruch weißlich bis grau. Sie sind härter als die beiden reinen Metalle und bis auf die Legierung $SnCu$ 5% spröde und stark kristallinisch. Sie ziehen sich beim Abkühlen sehr stark zusammen, am stärksten augenscheinlich in der Nähe des Punktes Sn-Cu 61,7%, welcher der Verbindung $SnCu_3$ entspricht. Diese Eigenschaften haben zur Folge, daß

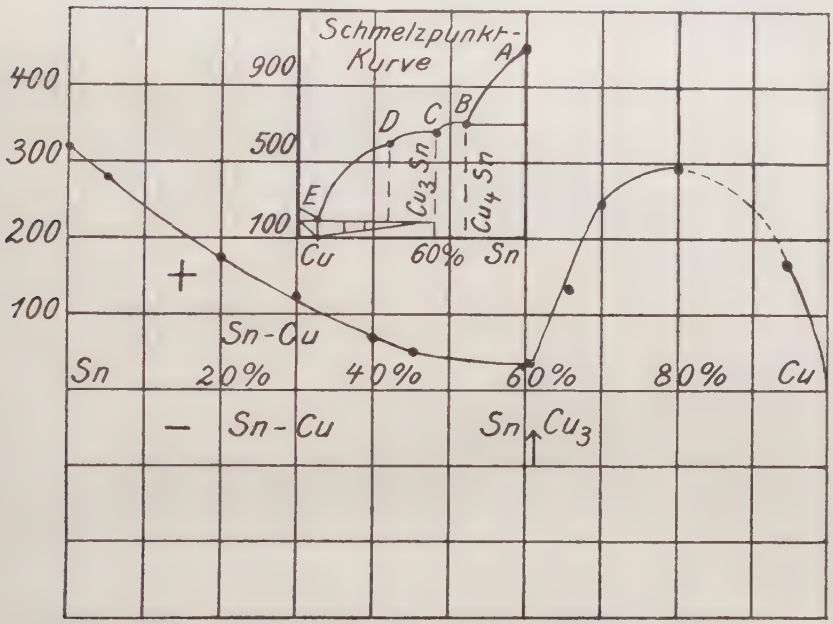

Diagramm 6.

das zusammenhängende frisch gegossene Stück beim Erkalten in mehrere Teile zerspringt, zwischen denen große Lücken klaffen. Man kann mit diesen Bruchstücken nichts weiter tun, als ihre schönen kristallinisch glänzenden Spaltungsflächen bewundern. Um gute Stäbchen zu erhalten, hat man die Glasformen an ihrer Basis möglichst lang und die Ecken gerundet, herzustellen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen schneller und langsamer Abkühlung konnte nicht bemerkt werden. Zu beachten sind die analogen Punkte in der Kurve

der elektrischen Leitfähigkeit, die W. Guertler, Z. anorg. Ch. 51, S. 417 aus den Zahlen von Matthiessen und Lodge zusammengestellt hat.

In einer nachträglich erschienenen Arbeit (R. Ledoux, Thermokraft von Cu-Sn, C. r. d. l'Acad. des sciences 155, 35) wird die Existenz der Verbindung Cu_3Sn gefunden; dieses Resultat stimmt mit dem unseren voll überein.

Sn-Sb.

Die Legierungen von Zinn und Antimon[1].

Die Darstellung der Legierungen ist sehr einfach und nach dem vorangegangenen ohne weitere Zusätze verständlich. Die Werte lauten:

	schnell gekühlt	langsam gekühlt
Sn rein	285 $\mu\mu$ Volt, heiß +	
SnSb 4%	285 $\mu\mu$ Volt, „ +	270 $\mu\mu$ Volt, heiß +
8%	264 $\mu\mu$ Volt, „ +	216,6 $\mu\mu$ Volt, „ +
20%	55 $\mu\mu$ Volt, „ +	27 $\mu\mu$ Volt, „ +
30%	80 $\mu\mu$ Volt, „ −	171,2 $\mu\mu$ Volt, „ −
40%	322 $\mu\mu$ Volt, „ −	388 $\mu\mu$ Volt, „ −
50%	516 $\mu\mu$ Volt, „ −	606 $\mu\mu$ Volt, „ −
60%	zerfiel	819 $\mu\mu$ Volt, „ −
70%	730 $\mu\mu$ Volt, „ −	767 $\mu\mu$ Volt, „ −
85%	1157 $\mu\mu$ Volt, „ −	1082 $\mu\mu$ Volt, „ −
95%	(einige Male mißglückt, Wert unsicher)	
Sb	4630 $\mu\mu$ Volt −.	

Die Kurve zeigt die geringe Beeinflussung des reinen Sn durch Antimon, dagegen die bedeutende des reinen Antimon durch Zinn.

[1] Bornemann, Metallographie 1911, S. 270.

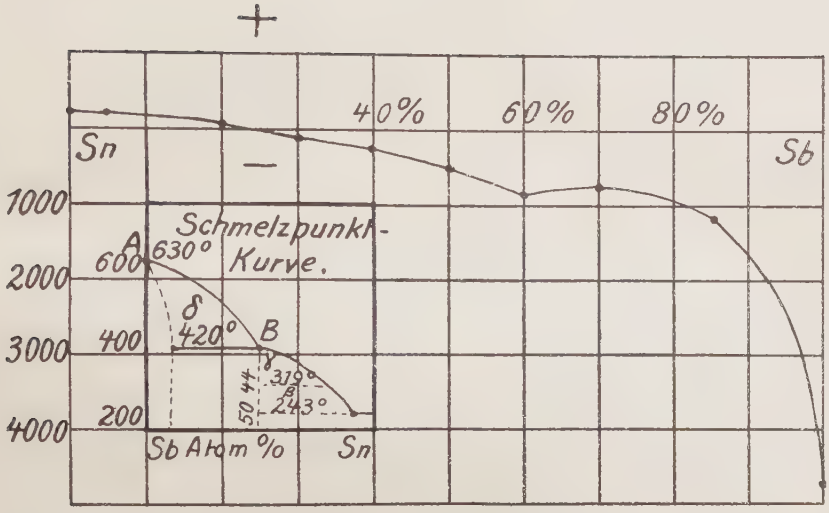
+
40%
60%
80%
Sn
Sb
1000
2000
3000
4000
Schmelzpunkt-
Kurve.
A
630°
600
δ
420°
400
B
319°
γ
243°
200
50 44
Sb Atom %
Sn

Diagramm 7.

Zusammenfassung.

1. Es wurden auf Grund der Schmelzpunktskurve die thermoelektrischen Kurven folgender Metallpaare zwischen 0°—100° aufgenommen:

Pb-Cd, Pb-Bi, Sn-Bi, Zn-Sb, Bi-Sb, Sn-Cu, Sn-Sb.

2. Eine annähernd geradlinige Verbindung ergab sich nur bei Pb-Cd und etwa bei Sn-Sb.

3. Es wurde festgestellt, daß die sehr bedeutenden Abweichungen bei allen anderen Metallpaaren zum Teil in Übereinstimmung mit dem Schmelzdiagramm auf das Vorhandensein von Verbindungen oder von festen Lösungen deuten.

4. Für die Kurve Bi-Sb wurde eine von der Darstellung W. Hakens abweichende Form festgestellt.

5. Die Kurve Zn-Sb, welche Becquerel bereits aufgestellt hatte, wurde auf Grund des Zustandsdiagramms verbessert.

6. Es konnten bei einer Reihe von Legierungen Änderungen und Bewegungen der Stoffe im festem Zustande durch die Messung der thermoelektrischen Kraft nach 6 bis 9 Monaten festgestellt und hierdurch zu dem Kapitel des „Alterns“ der Legierungen ein kleiner Beitrag geliefert werden.

Insgesamt wurde in der Messung der thermoelektrischen Kraft ein sehr wertvolles Hilfsmittel für die Erforschung der Konstitution der Legierungen gefunden.

Literatur.

A. Abt. Ann. der Phys. (1900) **2**, 267; **3**, 320.
Agricola, H., Diss., Erlangen 1901.
Buschmann, J., Proc. Phys. Soc., London VII, 1853.
Braun, F., Berl. 289.
Burnie, Phil. Mag. (1897) **43**, 397.
Bouty, C., Phil. Mag. **90**, 917.
Brander, Wied. Ann. **37**, 457.
Becquerel, E., Ann. Ch. et Phys. **8**, 392, 406 (1866).
Bunsen, Posg. Ann. **73**, p. 505 (1869).
Barus, C., Ann. d. Phys. **7** (1879), S. 383.
Battelli, Beibl. **9** (1885), Sum. El. XV 561.
Bädeker, K., Ann. Phys., 1907, S. 749.
Bernini, A. N., Cim. (5) **15**, 29 (1908).
Baker, Beibl. **33**, 48.
Bruno, J. Th., Bull. Acad. roy. Belgique 1909, 903—931.
Barrett, W. F., Nature **59**, 502.
Cermak, Ann. der Phys. **24**, 351; **26**, 521.
Dimik, A., (1909) J. Russ. Phys. Ges. **40**, 335.
Dewar, J. und Fleming, J. A., Phil. Mag. **40**, 95 (1895).
Englisch, E., Wied. Ann. **50**, 88.
Flight, Phil. Mag. **30**, 337 (1865).
Grimaldi, G. P., Cim. **25**, 40 (1889).
Heil, Z. Elektrod. (1903) **9**, 91.
Heschus, J. Russ. P. Ch. Ges. **39**, 28.
Herschkowitsch, Z. Phys. Chem. **27**, 123 (1898).
Iljew, J. Russ. Phys. Ch. Ges. **40**, 220.
Kunz, Phil. Mag. **16**, 767—789.
Kollert, J., Jahresber. naturw. Ges. Chemnitz.
Loebe, Z. f. Elektroch. **13**, 592.
Liebenow, C., Elektroch. Zeitschr., 1900, **21**, 240.
Lecher, Beibl. **33**, 107; Ann. d. Phys. **20**, 480.
Laws, S. C., Beibl. 1904.
Laurie, Journ. chem. Soc. **65**, 1031 (1894).

Maclean, M., Proc. Roy. Soc. (1899) **64**, 322; **66**, 165; Wied. Beibl. **23**, 430.
Millochan und Féry, C. A. **146**, 1372.
Marcus, S., Poss. Ann. **124**, S. 629 (1865).
Martin, G., Chem. News. **84**, 73 (1901).
Nolls, K., Wied. Ann. (1894) **53**, 874.
Nobili, Schweiss. Journ. **53**, 271 (1818).
Podszus, E., Ann. d. Phys. **27**, 859.
Pécheux, H., C. rendue **145**, 591 usw.; **139**, 1202 (1904).
Pinczowa, E., Mitt. Phys. Ges. Zürich (1901) 24—27.
Rosing, Wied. Beibl. (1899) **23**, 566.
Reed, Z. Elektroch. (1886) **3**, 144.
Reboul, Ann. Chim. Phys. **14**, 433.
Stefan, J., Poss. Ann. **124**, S. 633 (1865).
Steinemann, E., Diss., Genf 1900, C. R. **130**, 1300.
Spadavechia, Cim. **9**, 432.
Steele, W., Phil. Mag. **37**, 218.
Thwing, Phys. Rev. **20**, 400 (1905); **19**, 290 (1904).
Voigt, W., Wied. Ann. **69**, 706.
White, Phys. Review **23**, 449.
Warren und Murphy, Electrician **60**, 602 und 681 (1908).
Wick, F. G., Phys. Rev. **25**, S. 382 (1907).
Weidert, Fr., Diss., Rostock 1905, Ann. d. Phys. **18**, 811 (1905).

Die in den vorhergehenden Besprechungen angeführten Arbeiten sind in diesem Verzeichnis nicht wiederholt worden.

Nachträge zum Literaturverzeichnis.

1910. W. Geibel, Z. anorg. Ch. **69**, Thermokraft von Palladium-Goldlegierungen.

1911. R. Ledoux, C. r. d. l'Acad. des sciences **155**, 35, Thermokraft von Kupfer- und Zinnlegierungen.

Luigi Norsa, C. r. d. l'Acad. des sciences **155**, 348, Über die elektr. Eigenschaften von Kupfer-Zinklegierungen (darunter auch Thermokraft).

1912. Broniewski, Ann. d. Ch. u. Phys. **25**, 1, Elektrische Eigenschaften der Aluminiumlegierungen.

Konstantinow und Smirnow, Beibl. 1912, 664, Zinn-Antimonlegierungen.

Abkürzungen.

T. E. K. = thermoelektrische Kraft,
E. M. K. = elektromotorische Kraft,
μ = Tausendstel Volt,
$\mu\mu$ = Milliontel Volt.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Für die Anregung zu diesem Thema und für die dauernde Unterstützung während der Arbeit habe ich Herrn Professor

M. Le Blanc

sehr zu danken. Es sei mir erlaubt, meinen herzlichen Dank hier öffentlich zu wiederholen.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Jantsch, bin geboren am 8. Dezember 1886 zu Halle a. S., als Sohn des Theaterdirektors und Herzogl. meiningischen Hofschauspielers Heinrich Jantsch. Ich bin röm.-kath. Konfession. Ich besuchte die Volksschule und das Gymnasium in Wien, kam nach dem Tode meiner Eltern nach Dresden und erwarb dort auf der II. städt. Realschule das Freiwilligenzeugnis. Ich absolvierte dann die chemische Abteilung der Kgl. Sächs. Gewerbeakademie zu Chemnitz. Hierauf genügte ich meiner Militärpflicht und studierte auf den Universitäten Bern und Leipzig. Nach einiger Tätigkeit in der Praxis erwarb ich Februar 1913 das neuerdings für die Doktorprüfung geforderte Maturitätszeugnis zu Weißenfels.